TOME 15. N° 3. MARS 1954.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LES SPECTRES D'ÉLECTRONS DE CONVERSION ÉMIS DANS LES TRANSMUTATIONS RADIOTHORIUM → THORIUM X → THORON.

Par SALOMON ROSENBLUM, MANUEL VALADARES et MARCEL GUILLOT,
Laboratoire du Grand Aimant-Permanent, Bellevue.

Sommaire. — Une nouvelle étude, par spectrographie magnétique à 180°, a permis :

a. d'observer quelques raies nouvelles dans le spectre des électrons de conversion émis dans la transmutation RTh → Th*X* et de donner de ce spectre une interprétation différente de celle qui était acceptée;

b. d'étudier le spectre d'électrons de conversion émis dans la transmutation Th*X* → Tn;

c. de conclure que les rayonnements γ émis dans la désexcitation des premiers niveaux (niveaux A) du ThX* et du Tn* sont des rayonnements électriques quadrupolaires;

d. de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes expérimentales, notamment par diffraction cristalline.

Introduction. — Nous avons repris l'étude des spectres d'électrons de conversion émis par le radiothorium en équilibre avec ses descendants dans le but d'éclaircir certaines difficultés rencontrées lors de l'interprétation du schéma de niveaux admis auparavant pour le noyau du ThX^*. Nous avons étudié également le spectre d'électrons de conversion qui, d'après l'étude de la structure fine du spectre α du ThX, devrait être émis dans la transmutation ThX → Tn.

Par ailleurs, on a pu ainsi déterminer, à l'aide des spectres de conversion, le spin du premier niveau excité, soit du ThX, soit du Tn, ce qui a permis de contrôler les formules théoriques de l'émission α. Le premier niveau des noyaux pairs-pairs provenant de transmutations β avait, à quelques exceptions près, toujours le spin 2, mais on croyait par contre que le premier niveau du noyau descendant du polonium 210 (transmutation α) avait le spin 3 [1].

Une nouvelle étude sur d'autres émetteurs α pairs-pairs plus faciles à examiner présentait donc un intérêt certain.

Transmutation Radiothorium → Thorium *X*. — Le spectre d'électrons de conversion interne émis dans la transmutation RTh → ThX a été étudié par Meitner et par Surugue et Tsien [2]; leurs recherches avaient montré que ce spectre était constitué de quatre raies (Meitner avait observé encore deux raies de faible énergie et intensité, dont l'existence n'a pas pu être confirmée par Surugue et Tsien et que nous ne trouvons pas non plus). Nous avons repris, à l'aide d'un très grand spectrographe magnétique à 180° (rayon de courbure pouvant atteindre 50 cm), l'étude de ce spectre et nous avons pu mettre en évidence que deux de ces raies sont, en réalité, des doublets [3]. Le tableau suivant contient les résultats précédents et ceux que nous avons obtenus pour les HR; pour rendre les résultats comparables, nous avons corrigé tous les chiffres en admettant pour HR de la raie F du spectre du ThB la valeur 1388,55 Oe × cm donnée par Lindström [4].

TABLEAU I.

	Meitner.	Surugue et Tsien.	Présent travail.		
Raies.	*HR.*	*HR.*	*HR.*	*E.*	Intensité.
A	885	886	893,3	65,97	100
B	905	909	915,1	69,03	84
C	981	986	989,8	79,96	29
C_1.....	–	–	994,8	80,71	23
D	1003	1009	1013,5	83,57	13
D_1.....	–	–	1018,5	84,36	2

Les intensités relatives des six raies que nous avons observées ont été déterminées à l'aide d'un microphotomètre Vassy.

Sur la planche I nous reproduisons un spectre d'électrons de conversion du RTh → ThX.

En ce qui concerne l'interprétation de ce spectre d'électrons de conversion, Meitner avait admis primitivement que les quatre raies correspondaient à l'effet Auger des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du ThX, dont la couche K serait ionisée par l'émission α du RTh; ainsi, les raies A et C correspondraient à des électrons extraits des couches L_{I} et M_{I} par $K\alpha_2$ et B et D à des électrons extraits des mêmes couches par $K\alpha_1$. Après la découverte de la structure fine α, Meitner et plus tard Surugue et Tsien ont admis qu'il s'agissait de deux rayonnements γ, un donnant origine aux raies A et C et l'autre aux raies B et D. Quelle que soit l'interprétation admise — rayonnements X ou γ — l'intervalle énergétique entre les raies A et B devrait être égal à celui entre C et D. *Or, nous avons trouvé systématiquement* (avec quatre champs magnétiques différents, dont l'intensité a varié de 200 jusqu'à 100 Oe) *que l'intervalle A — B est inférieur d'environ 0,5 keV à l'intervalle C — D.*

Pourtant des mesures par absorption sélective [5], [6] du rayonnement γ émis dans la transmutation RTh → ThX semblaient confirmer l'existence de deux rayonnements γ d'énergie voisine (84 et 87 keV).

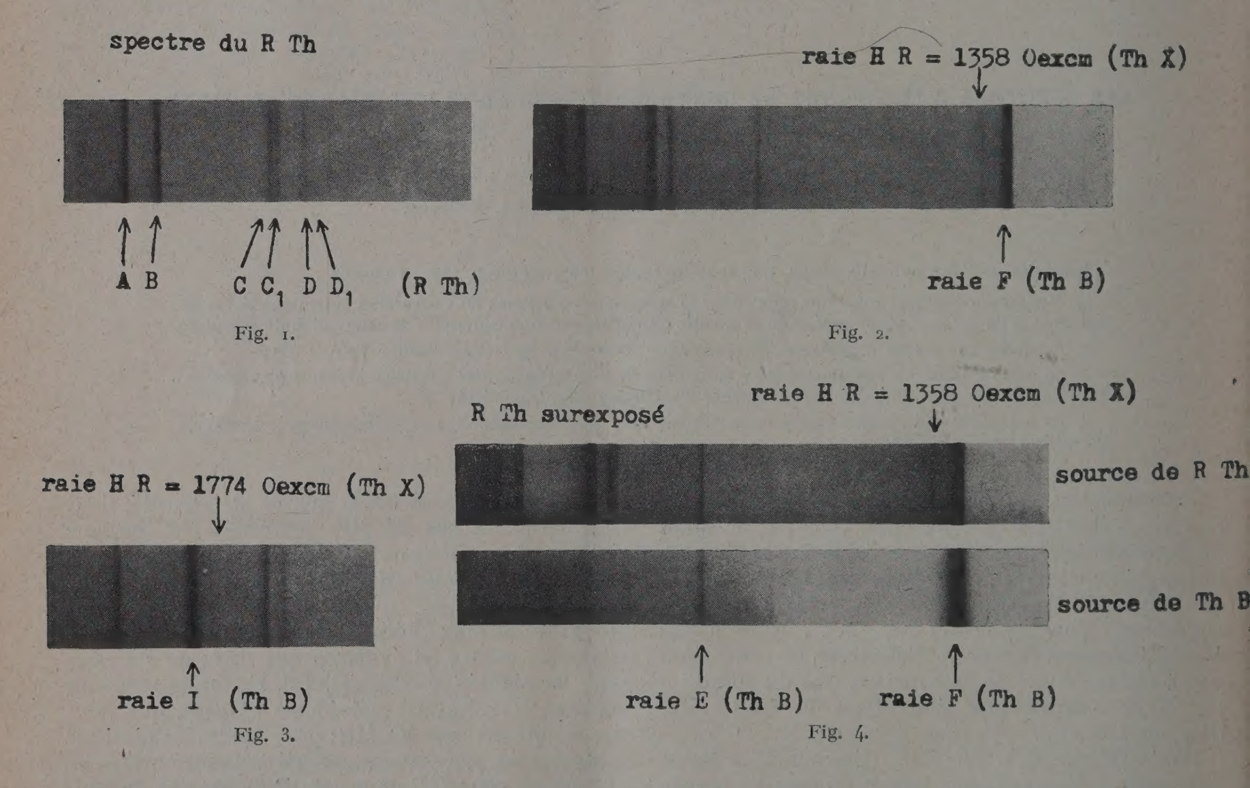


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

C'est la connaissance des valeurs des coefficients de conversion calculées par Gellman, Griffith et Stanley [7] qui a permis d'interpréter le spectre d'électrons observé comme étant dû à la conversion d'*un seul rayonnement* γ E_2.

En effet, ces calculs ont montré que les rapports des intensités des trois raies L de conversion interne sont très différents suivant la nature et la polarité du rayonnement γ; en gros, on peut dire que pour des rayonnements γ de cette énergie les trois raies L ont la même intensité si le rayonnement γ est électrique dipolaire, que la raie L_{I} a une intensité négligeable devant L_{II} et L_{III} qui auront *la même intensité* si le rayonnement γ est électrique quadrupolaire et, finalement, que les intensités des trois raies seront dans le rapport

$$L_{\text{I}} : L_{\text{II}} : L_{\text{III}} = 100 : 9 : 0,1$$

dans le cas d'un rayonnement magnétique dipolaire.

Or, le fait que l'intervalle énergétique entre les raies A et B était précisément égal à la différence des travaux d'extraction des niveaux L_{II} et L_{III} (ce qui d'ailleurs avait contribué à faire penser à Meitner qu'il s'agissait de la conversion de $K\alpha_1$: $K \to L_{\text{III}}$ et de $K\alpha_2$: $K \to L_{\text{II}}$) et que les deux raies avaient des intensités comparables nous a conduits à classer les raies de ce spectre de la façon suivante, Tableau II.

Les deux raies C et C_1 doivent correspondre à des sous-niveaux de la couche M; nous avons choisi

les sous-niveaux M_{II} et M_{III} qui semblent donner un meilleur accord numérique avec l'énergie du rayonnement γ de 84,5 keV, calculée à l'aide des raies *A* et *B*. Pour la même raison de concordance numérique, on a choisi les couches N_{III} et O_{III} pour les raies *D* et D_1.

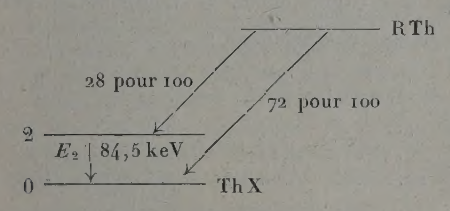
TABLEAU II.

$65,97 + 18,48\ (L_{II}) = 84,45$
$69,03 + 15,44\ (L_{III}) = 84,47$
$79,96 + 4,49\ (M_{II}) = 84,45$
$80,71 + 3,79\ (M_{III}) = 84,50$
$83,57 + 0,88\ (N_{III}) = 84,45$
$84,36 + 0,14\ (O_{III}) = 84,50$

Moyenne....... 84,47 keV

Note. — Énergie des niveaux : Mlle Y. CAUCHOIS, *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 113.

On arrive ainsi à la conclusion que le ThX présente un seul niveau à 84,5 keV au-dessus du niveau fondamental ayant le spin 2. Le schéma de la transmutation sera, par conséquent :



L'étude des corrélations angulaires α — γ avait conduit déjà Kulchitski, Latyshev et Bulyginski [8] et Beling, Feld et Halpern [6] à envisager des rayonnements E_2, mais ces auteurs admettaient encore l'existence de deux rayonnements γ.

Par la suite des nouvelles mesures d'absorption [9], [10] ont confirmé l'existence d'un seul rayonnement γ dans ce domaine d'énergie.

D'autre part, des recherches effectuées par la méthode des coïncidences α-électrons de conversion ont permis [11] de confirmer que ce rayonnement γ est un quadrupôle électrique. L'étude de l'intensité des différentes raies du spectre *L* émis après la conversion interne a conduit [12] à la même conclusion.

D'ailleurs ce rayonnement de 84,5 keV a été observé par Frilley par diffraction cristalline (cité par Surugue et Tsien-San-Tsiang [2]); l'auteur a observé une raie de 147 U.X. (84,3 keV), mais n'a pas pu conclure s'il existait ou non un rayonnement de 87 keV parce que celui-ci serait masqué par $K\beta_1$ de l'élément 83 (transmutation Th*B* → Th*C*).

Remarquons encore que ce type de spectre de conversion d'un rayonnement E_2 présente d'après nos observations les caractéristiques d'un doublet M_{II}, M_{III} (deux raies sensiblement de la même intensité) et un doublet *N*, *O* où les raies ont des intensités nettement différentes. Comme il n'y a pas de calculs précis concernant la conversion dans les niveaux *M*, *N*, ..., ces indications expérimentales peuvent aider au classement des spectres d'électrons de conversion. Ainsi, après avoir étudié ce spectre, nous avons pu classer [13] le spectre d'électrons de conversion émis dans la transmutation Io → Ra comme correspondant à un seul rayonnement γE_2 de 67,2 keV. Il est intéressant de comparer, pour ces deux spectres, les rapports $\frac{\text{nombre d'électrons de } L_{II}}{\text{nombre d'électrons de } L_{III}}$ théoriques et expérimentaux; le tableau suivant contient ces valeurs.

Transmutation.	Énergie γ (keV).	Rapport $\frac{L_{II}}{L_{III}}$ calc.	exp.
R Th → Th X..........	84,5	1,29	1,19
Io → Ra...............	67,2	1,20	1,05

Dans la précision des mesures on peut dire qu'il y a un accord satisfaisant entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux et l'on peut certainement affirmer qu'expérimentalement le rapport $\frac{L_{II}}{L_{III}}$ est plus grand dans le cas du RTh → ThX que dans celui du Io → Ra comme prévu par la théorie.

Transmutation Th*X* → Tn. — L'étude du spectre α du ThX a mis en évidence [14] l'existence de trois raies; les intervalles énergétiques (corrigés du recul du noyau) par rapport à la raie fondamentale sont respectivement de 238 et 497 keV. L'interprétation de cette structure fine se heurtait à une difficulté soulevée par Feather [15]; en effet, les recherches plus récentes entreprises dans le but de mettre en évidence l'existence d'un spectre d'électrons de conversion interne émis par Th*X* → Tn étaient restées négatives [2].

Nous avons donc repris l'étude du rayonnement de conversion interne émis au cours des transmutations qui conduisent du Th*X* au Th*B*; pour faciliter les expériences nous avons surtout employé des sources de radiothorium en équilibre avec ses descendants. On a également utilisé des sources de Th*X* (contenant très peu de radiothorium) et des sources contenant exclusivement le dépôt actif du thoron. Toutes les plaques obtenues avec des sources de radiothorium ou de thorium *X* étaient comparées avec des plaques obtenues dans les mêmes conditions de champ magnétique, mais ayant comme source le dépôt actif du thoron.

Nous avons observé quatre nouvelles raies attribuables aux transmutations qui conduisent du Th*X* au Th*B* et comme on ne connaît pas de structure fine dans les spectres α soit du Tn, soit du Th*A*, on est conduit à attribuer ces quatre raies à la transmutation Th*X* → Tn. Le tableau suivant indique

les valeurs de HR et des énergies de ces quatre raies; on a pris comme étalons, pour la détermination des HR des raies nouvelles, les valeurs données par Lindström [4] pour les raies F et I du dépôt actif.

Dans notre première Note [16], on avait donné encore deux raies de HR respectivement 593 et 712 Oe × cm, mais, par la suite, nous avons pu constater que ces deux raies provenaient d'une impureté de radium D existant dans notre source.

Raie.	HR (Oe × cm).	E (keV).	Intensités pour 100 désintégrations.
1............	1358	142,2	0,46
2............	1762	224,2	(0,3)
3............	1774	226,7	0,28
4............	1819	236,5	(0,1)

La détermination en valeur absolue des intensités a été faite de la façon suivante : pour déterminer l'intensité de la raie de 142,2 keV on a admis pour la raie F du spectre du ThB l'intensité de 30 électrons pour 100 désintégrations (¹).

Cette détermination est nécessairement peu précise. D'une part, nous ne tenons pas compte de la perte possible de substance radioactive au cours des transmutations successives et, d'autre part, nous avons à comparer deux raies d'intensités très différentes.

Nous avons obtenu la valeur 0,46 pour 100 désintégrations, c'est-à-dire une intensité 65 fois plus faible que celle de la raie F, ce qui explique qu'elle n'ait pas pu être observée au cours des recherches antérieures.

Pour évaluer l'intensité de la raie de 226,7 keV on l'a comparée à la raie I du spectre du ThB en admettant comme rapport des intensités $\frac{F}{I}$ la valeur 7,1 [19]; les deux autres raies ont été comparées visuellement à celle-ci et leurs intensités, entre parenthèses, donnent seulement les ordres de grandeur. Remarquons que le rapport des intensités des raies $\frac{142,2}{226,7}$ est indépendant d'une possible perte de matière vu qu'il est basé sur le rapport des intensités des raies F et I.

On peut classer ces quatre raies de la façon suivante :

$$\begin{aligned} 142,2 + 98,6 \ (K \text{ de } 86) &= 240,8 \\ 224,2 + 17,3 \ (L_{II} \text{ de } 86) &= 241,5 \\ 226,7 + 14,7 \ (L_{III} \text{ de } 86) &= 241,4 \\ 236,5 + \ \ 4,2 \ (M_{II} \text{ de } 86) &= 240,7 \\ \text{Moyenne.........} \quad & \ \ 241,1 \text{ keV} \end{aligned}$$

Remarquons que la raie correspondant à la conversion en L_I n'est pas observable parce qu'elle se confond, dans les conditions expérimentales où nous avons travaillé, avec la raie I_a du spectre du dépôt actif et que l'attribution de la raie de 236,5 keV au niveau M_{II} est faite, par analogie à l'analyse du spectre précédemment étudié du RTh → ThX, en admettant que ce rayonnement γ est aussi un quadrupôle électrique. En effet, plusieurs raisons portent à croire que telle est la nature et la polarité de ce rayonnement.

La connaissance des intensités des raies de conversion et de l'intensité de la raie de structure fine du spectre α du ThX (4,8 pour 100 des désintégrations) permet de calculer le rapport

$$\frac{\text{nombre d'électrons } K}{\text{nombre de photons}} = \frac{n_K}{n_\gamma};$$

on trouve la valeur 0,13.

Des tables de Rose et collaborateurs [20] on déduit, par interpolation, pour $Z = 86$ et $h\nu = 240$ keV les valeurs suivantes de α_K (rapport $\frac{n_K}{n_\gamma}$ pour un rayonnement électrique) et de β_K (rapport $\frac{n_K}{n_\gamma}$ pour un rayonnement magnétique) :

	$\frac{n_K}{n_\gamma}$.		$\frac{n_K}{n_\gamma}$.
α_1........	0,04	β_1..........	1
α_2........	0,10	β_2..........	3
α_3........	0,26	β_3..........	8

La valeur 0,13 que nous avons déterminée permet de conclure qu'il s'agit d'un rayonnement électrique quadrupolaire. On peut renforcer cette conclusion en comparant soit $\frac{n_{L_{III}}}{n_\gamma}$, soit $\frac{n_K}{n_{L_{III}}}$ avec les valeurs théoriques; remarquons que la précision est faible, soit pour les valeurs calculées par interpolation, soit pour les valeurs expérimentales.

Rayonnement.	$\frac{n_{L_{III}}}{n_\gamma}$ calculé.	$\frac{n_{L_{III}}}{n_\gamma}$ expérimental.
E_1.............	∼ 0,001	–
E_2.............	∼ 0,08	∼ 0,08
M_1.............	∼ 0,0004	–

Rayonnement.	$\frac{n_K}{n_{L_{III}}}$ calculé.	$\frac{n_K}{n_{L_{III}}}$ expérimental.
E_1.............	∼ 40	–
E_2.............	∼ 1	∼ 1,6
M_1.............	∼ 0,0025	–

On voit ainsi confirmé la nature et la polarité (E_2) du rayonnement de 241 keV du ThX → Tn.

Nous n'avons pas encore observé de raies correspondant à l'état excité de 497 keV, mais ce résultat

(¹) Nous avons pris la moyenne des valeurs 31,3 et 28,8 données respectivement par Martin et Richardson [17] et par Feather, Kyles et Pringle [18].

n'est pas surprenant étant donné l'intensité très faible (quelques millièmes) de l'état excité; nos plaques présentent, par ailleurs, un voile assez important.

Nos recherches sur les spectres α et d'électrons de conversion permettent aisément de calculer le rapport entre le nombre de photons de 241 keV (Th$X \rightarrow$ Tn) et le nombre de photons de 238 keV (Th$B \rightarrow$ ThC) émis par une source de radiothorium en équilibre avec ses descendants.

En effet, pour le rayonnement de 241 keV on a une intensité de structure fine de 4,8 pour 100 et une intensité électronique de conversion de 1,1 pour 100; par conséquent, le nombre de photons sera de 3,7 pour 100. Pour le rayonnement de 238 du ThB on a, pour la raie F, 30 électrons pour 100 désintégrations; comme il s'agit d'un dipôle magnétique ($\beta = 0,8$) on aura 37 photons par 100 désintégrations. C'est-à-dire une source où le ThX et le ThB sont en équilibre, émettra les raies de 241 du ThX et 238 du ThB avec un rapport d'intensité

$$3,7 : 37 = 0,1 : 1.$$

En étudiant récemment par diffraction cristalline le rayonnement γ émis par une source de radiothorium en équilibre avec ses descendants, Muller, Hoyt, Klein et du Mond [21] ont observé un rayonnement de $240,984 + 0,033$ keV et dont l'intensité était par rapport à celle du rayonnement de 238 keV du Th$B \rightarrow$ ThC de 0,1 : 1. Les auteurs n'ont pas attribué cette raie à la transformation Th$X \xrightarrow[\gamma]{\alpha}$ Tn, mais ils excluent la possibilité d'une impureté de radium. Il est certain, d'après nous, que la raie de 241 keV observée par du Mond et collaborateurs est à attribuer à la transformation Th$X \xrightarrow[\gamma]{\alpha}$ Tn; on remarquera, en effet, l'accord exceptionnellement satisfaisant à la fois pour l'énergie et l'intensité entre les résultats de la diffraction cristalline et les prévisions résultant de nos recherches sur les spectres d'électrons de conversion et de la structure fine du spectre α.

Conclusions. — On a étudié le spectre d'électrons de conversion émis dans la transmutation RTh→ThX et observé un autre dans la transmutation ThX→Tn. Le premier spectre correspond à la conversion interne d'un rayonnement γ de 84,5 keV émis par le ThX^* et le deuxième à un rayonnement de 241 keV émis par le Tn*.

Les deux rayonnements sont électriques quadrupolaires, c'est-à-dire, le spin du premier niveau au-dessus du niveau fondamental, soit du ThX^*, soit du Tn*, a la valeur 2. La connaissance du spin des premiers niveaux a permis de contrôler les formules sur les intensités des niveaux A des spectres α [22], [23].

Note. — Dans un travail récent (*C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1874), Bouissières, Falk-Vairant, Riou, Teillac et Victor ont observé les rayonnements γ suivants émis dans la transmutation RTh → ThX : 84, 133, 172 et 216 keV. Le rayonnement de 84 keV est, de loin, le plus intense. Observons que si l'on travaille avec des sources de RTh en équilibre avec ses descendants, on pourrait être gêné par le spectre β continu pour déceler des raies de conversion de très faible intensité qui devraient correspondre aux groupes moins intenses donnés par ces auteurs.

Les rayonnements 216 et 133 keV correspondent bien aux différences $E\alpha_2 - E\alpha_0$ et $E\alpha_2 - E\alpha_1$ de structure fine (travail non publié encore), ce qui permet de les placer dans le schéma de niveaux.

Un rayonnement γ d'environ 136 keV avait d'ailleurs été observé par Rose et collaborateurs, d'après une communication privée de M. Rose en octobre 1952 à l'un de nous lors d'une visite en Angleterre.

Manuscrit reçu le 21 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Goldhaber et Sunyar. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 906.
[2] Meitner. — *Z. Physik*, 1928, **52**, 637.
Surugue et Tsien-San-Tsiang. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 172.
[3] Rosenblum, Valadares et Guillot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 238.
[4] Lindström. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 465.
[5] Riou. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1225.
[6] Beling, Feld et Halpern. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 155.
[7] Gellman, Griffith et Stanley. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 944.
[8] Kulchitski, Latyshev et Bulyginski. — *Bull. U.S.S.R. Acad. Sc.*, 1949, **13**, 331.
[9] Riou. — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1952.
[10] Battey, Madansky et Rasetti. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 182.
[11] Victor, Teillac, Falk-Vairant et Bouissières. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 565.
[12] Riou. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 593.
[13] Rosenblum et Valadares. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2359.
[14] Rosenblum, Valadares, Perey et Vial. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1009.
[15] Feather. — *Nucleonics*, 1949, **5**, 22.
[16] Rosenblum, Valadares et Guillot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1767.
[17] Martin et Richardson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **195** A, 287.
[18] Feather, Kyles et Pringle. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61**, 466.
[19] Ellis. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **138**, 318.
Siegbahn. — *Thèse*, Stockholm, 1944.
[20] Rose, Gœrtzel, Spinrad, Harr et Strong. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.
[21] Muller, Hoyt, Klein et du Mond. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 775.
[22] Rosenblum et Valadares. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2359.
[23] Falk-Vairant et Teillac. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 914.

SUR LE SPIN DE L'ETAT FONDAMENTAL ET DES PREMIERS NIVEAUX EXCITÉS DE CERTAINS NOYAUX IMPAIR-IMPAIRS.

Par C. MARTY, R. NATAF,

Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

et J. PRENTKI,

Institut Henri Poincaré (*).

Sommaire. — Étude dans le cadre du modèle *j-j* des noyaux ayant un neutron et un proton en dehors d'une couche saturée ($^{210}_{83}\mathrm{Ra}E_{127}$) ou ayant un trou dans une couche de neutrons (protons) et un proton (neutron) en dehors d'une couche saturée comme $^{40}_{19}K_{21}$.

Le potentiel entre neutron et proton est du type :

$$v(r_{12}) = -(c_1 + c_2 P_x + c_3 P_\sigma + c_4 P_x P_\sigma)\, V(r_{12}).$$

V étant une interaction centrale et $c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = 1 : 4 : \frac{1}{2} : \frac{1}{2}$. Avec des fonctions d'onde d'oscillateur et trois types de potentiel pour V (singulier, Yukawa, constant) on a les résultats suivants : le niveau fondamental est le même pour les potentiels singulier et de Yukawa, en particulier on trouve la valeur correcte $J = 4$ pour ^{40}K. Il y a croisement des autres niveaux quand la portée de l'interaction varie. Dans le cas de $^{210}\mathrm{Ra}E$, nos résultats sont en accord avec ceux de Pryce [7].

1. **Introduction**. — Le modèle en couches de Jensen-Mayer [1] permet de prévoir le spin J de la plupart des noyaux impairs pour l'état fondamental et les premiers états excités et le spin $J = 0$ de l'état fondamental des noyaux pair-pair. La justification de ces résultats, dans le cadre d'un modèle à particules indépendantes, semble tenir au fait que l'interaction entre les nucléons pris deux à deux a une portée r_0 plus petite que le rayon moyen a de l'orbite des nucléons en question. Lorsque r_0 devient égal ou supérieur à a, il peut y avoir des croisements de niveaux et les règles simples du modèle *j-j* ne s'appliquent plus [2], [3], [4].

On ne dispose pas de lois aussi strictes en ce qui concerne les noyaux impairs-impairs. Seule la règle de Nordheim [5] permet d'avoir des indications sur le spin de l'état fondamental d'un noyau impair-impair et encore comporte-t-elle des exceptions dont la mieux établie est relative à ^{40}K ($J_{\mathrm{exp}} = 4$, $J_{\mathrm{Nordheim}} = 2$). On peut chercher à prévoir théoriquement le spin de ce dernier type de noyaux en tenant compte de l'interaction entre nucléons n'appartenant pas à des couches saturées. Le problème n'est pas de nature différente de celui relatif aux autres noyaux tant que neutrons et protons sont sur une même orbite et tant que la longueur du spin isotopique total est un bon nombre quantique, deux conditions qui sont en pratique réalisées pour les noyaux légers. Pour les noyaux moyens et lourds, les neutrons et les protons sont sur des orbites différentes et le champ coulombien peut apporter des différences sensibles au potentiel moyen dans lequel se meuvent les protons.

Le cas théorique le plus simple de noyau impair-impair est celui d'un « core » doublement magique avec un neutron et un proton « externes », ou bien encore d'une particule dans une couche et d'un trou dans une autre couche. Les seuls noyaux (bien identifiés) de ce type sont $^{40}_{19}K_{21}$, $^{56}_{27}\mathrm{Co}_{29}$, $^{210}_{83}\mathrm{Ra}E_{127}$, $^{208}_{81}\mathrm{Th}C''_{127}$, $^{208}_{83}\mathrm{Bi}_{125}$. Sur une base moins sûre, on a appliqué la méthode de calcul utilisée ici aux isotopes ayant des sous-couches saturées plus ou moins une particule. Les divers cas étudiés se trouvent rassemblés dans le tableau I avec les données expérimentales correspondantes.

TARLEAU I.

Noyau	$^{40}_{19}K_{21}$.	$^{210}_{83}\mathrm{Ra}E_{127}$	$^{66}_{29}\mathrm{Cu}_{37}$.	$^{90}_{39}\mathrm{Y}_{51}$.	$^{170}_{69}\mathrm{Tm}_{101}$.
Orbite proton	$1\, d_{3/2}$	$1\, h_{9/2}$	$2\, p_{3/2}$	$2\, p_{1/2}$	$3\, s_{1/2}$
» neutron	$1\, f_{7/2}$	$2\, g_{9/2}$	$1\, f_{5/2}$	$2\, d_{5/2}$	$2\, f_{5/2}$
J_{exp}	4	0 ?	1	2 *	2 *
Moment magnétique.	—1,30	–	–	–	–
Références	[6]	[7], [9]	[8]	[8]	[8]

* D'après le spectre β dont l'interprétation est sûre.

(*) Actuellement à l'École Polytechnique.

Le cas du RaE (et des autres noyaux voisins du core doublement magique $^{208}_{82}Pb_{126}$) a été étudié en détail par Pryce [7] en utilisant un potentiel singulier $\delta(r)$ pour l'interaction nucléon-nucléon; le niveau fondamental résulterait du couplage d'un proton $h_{9/2}$ avec un neutron $g_{9/2}$. Cette hypothèse, due à Petschek [9], semble plus plausible que celle d'une configuration $(h_{9/2})_P$ $(d_{5/2})_N$ proposée par Nordheim [8].

Toujours avec l'hypothèse d'un potentiel de contact nucléon-nucléon, Marty et Prentki [10] ont étudié également le spin de l'état fondamental de divers noyaux impair-impairs.

Le présent travail utilise une méthode applicable au cas où l'interaction neutron-proton est à portée r_0 finie : elle permet de voir que l'approximation du potentiel par une fonction δ est bonne pour les noyaux lourds où cependant r_0 n'est pas très petit devant a. Par contre, dans le cas de ^{40}K par exemple, l'ordre des niveaux diffère suivant que r_0 est fini ou nul. La méthode s'applique aussi au cas de noyaux pair-pair ayant un core doublement magique plus deux neutrons ou deux protons (RaD et Po), par exemple.

2. Discussion de l'approximation d'ordre zéro.

— Soient $\vec{r}_i$ les coordonnées d'espace, $\vec{j}_i$, $\vec{l}_i$, $\vec{s}_i$ les vecteurs habituels relatifs au moment angulaire total, au moment orbital et au spin de la $i^{\text{ième}}$ particule externe ($i = 1$ neutron, $i = 2$ proton). Nous admettrons que l'interaction core-nucléon est de la forme :

$$V_i^c(r_i) + \xi_i(r_i)\,\vec{l}_i\,\vec{s}_i, \qquad r_i = |\vec{r}_i|, \tag{1}$$

où V_i^c est un potentiel central. En outre le proton périphérique est soumis à un champ coulombien qui pour un core uniformément chargé est $\frac{(Z-1)e^2}{r_2}$. Enfin, entre le neutron et le proton périphériques existe une interaction $\mathcal{V}\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)$ où $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

De toutes ces grandeurs, seul $\mathcal{V}$ est déterminé avec quelque précision.

Comme en spectroscopie atomique, les potentiels V_i^c et ξ_i déterminent l'énergie moyenne des états individuels et les fonctions d'onde correspondantes, tandis que $\mathcal{V}$, traité comme une perturbation, lève certaines dégénérescences. Les V_i^c et les ξ_i étant inconnus, l'approximation d'ordre zéro est donc mal définie et nous discuterons en conclusion l'importance de cet effet. Pour les besoins du présent travail, on a pris pour les V_i^c un potentiel d'oscillateur, ce qui, compte tenu d'un fort couplage spin-orbite dans (1), donne la succession des niveaux requise par le modèle de Jensen-Mayer.

L'hamiltonien du système neutron-proton périphériques s'écrit alors :

$$\left.\begin{aligned} H &= H_0 + (Z-1)\frac{e^2}{r_2} + \mathcal{V} \\ H_0 &= \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum V_i^c + \sum \xi_i \vec{l}_i\,\vec{s}_i. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Différentes remarques peuvent être faites à propos de H_0 et du potentiel coulombien.

a. Pour rendre compte des données expérimentales on est amené à prendre pour une particule un couplage spin-orbite introduisant entre les deux composantes du doublet nl, une différence d'énergie correspondant à $\overline{\xi(r)} = 2$ MeV [11]. Dans ce travail, on a pris un potentiel d'oscillateur V_i^c qui conduit pour les noyaux lourds à des espacements entre niveaux de l'ordre de 1 MeV. On voit ainsi, qu'à la différence de la spectroscopie atomique, le couplage spin-orbite n'est pas petit par rapport à ΣV_i^c. Les vecteurs de base adaptés à H_0 seront donc ceux du couplage j-j : $|n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2, JM|$ (M projection du moment total J sur un axe).

Par ailleurs, l'effet de la perturbation $\mathcal{V}$ est plus aisé à calculer en couplage LS. On voit alors que le passage jj-LS n'est possible, lorsque le couplage spin-orbite est fort, que pour $\xi_i(r_i) = \text{const.}$ Nous avons adopté $\xi_i = \text{const.}$ en raison de l'imprécision de V_i^c. Dans le cas de ξ_i quelconque, les expressions de $< \mathcal{V} >$ sont très compliquées [12].

b. L'énergie moyenne due au champ de Coulomb pour les états précédents est de $\frac{(Z-1)e^2}{r}$, c'est-à-dire de l'ordre de $\frac{Z}{A^{\frac{1}{3}}}$ MeV pour un noyau de A et de Z donnés. Pour les noyaux moyens et lourds, le potentiel de Coulomb joue un rôle important et peut faire que les fonctions d'ondes des protons soient assez différentes de celles d'un oscillateur. Il en résulte donc une imprécision supplémentaire sur les fonctions d'onde.

3. Calcul de la valeur moyenne de $\mathcal{V}$ pour deux nucléons périphériques.

— $\mathcal{V}$ a été pris de la forme

$$\mathcal{V} = -[c_1 + c_2 P_x + c_3 P_\sigma + c_4 P_x P_\sigma]\, V\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right), \tag{3}$$

où P_x et P_σ sont respectivement les opérateurs d'échange de coordonnées et de spin des particules 1 et 2, $V\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)$ est un potentiel central.

Le calcul de l'élément de matrice

$$\mathcal{V}_J = (n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM \,|\, \mathcal{V} \,|\, n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM) \tag{4}$$

correspondant à la perturbation du premier ordre

apportée par le potentiel $\mathcal{V}$ à l'état caractérisé par $n_1 l_1 j_1$, $n_2 l_2 j_2$, JM peut se faire de la façon suivante [13] en développant $V\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)$ de la façon habituelle en :

$$V\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right) = V_k(r_1, r_2, r_0) P_k(\cos\omega_{12}),$$

à l'aide des polynomes de Legendre de l'angle ω_{12} entre les vecteurs r_1 et r_2, la sommation sur k de zéro à l'infini étant sous-entendue :

a. Pour le potentiel de Wigner, on a directement par la méthode de Racah [14] :

$$\mathcal{V}_J^W = -c_1 f_k(l_1 j_1 l_1 j_2 J) F^k(n_1 l_1 n_2 l_2), \qquad (5)$$

la sommation étant étendue à $k = 0, 2, \ldots, (2l)$ où $(2l)$ est la plus petite des deux valeurs $2l_i$. Par ailleurs $F^k(n_1 l_1 n_2 l_2)$ est l'intégrale habituelle de Slater portant sur les fonctions d'ondes radiales $\frac{R_{n_i l_i}(r_i)}{r_i}$ de la $i^{\text{ième}}$ particule (grâce à l'hypothèse faite sur le couplage spin-orbite $R(r)$ est indépendante de j)

$$F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = \int \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 [R_{n_1 l_1}(r_1)]^2 [R_{n_2 l_2}(r_2)]^2 V_k(r_1, r_2, r_0).$$

Le coefficient $f_k(l_1 j_1 l_2 j_2 J)$ est

$$f_k(l_1 j_1 l_2 j_2 J) = (-1)^{j_1+j_2-J} \Delta^2(j_1 j_2 J) \frac{(2j_1-k)!!\,(2j_2-k)!!}{(2j_1+k)!!\,(2j_2+k)!!} \times (k-1)!!^4\, w(j_1 j_2 j_1 j_2; Jk),$$

où

$$\Delta(a, b, c) = \left[\frac{(a+b-c)!\,(a-b+c)!\,(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$

et où $w(j_1 j_2 j_1 j_2; Jk)$ est la fonction w de Racah [14].

b. Le potentiel de Heisenberg donne formellement les intégrales d'échange $G^\varkappa$ de Slater et l'on a :

$$\mathcal{V}_J^H = -c_4 g_\varkappa(l_1 j_1 l_2 j_2 J) G^\varkappa(n_1 l_1 n_2 l_2),$$

où $\varkappa$ prend toutes les valeurs

$$|l_1 - l_2|, \quad |l_1 - l_2| + 2, \quad \ldots, \quad l_1 + l_2.$$

On a

$$G^\varkappa(n_1 l_1 n_2 l_2) = \int \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_1) \times R_{n_1 l_1}(r_2) R_{n_2 l_2}(r_2) V_\varkappa(r_1, r_2, r_0)$$

et

$$g_\varkappa\left(l_1, l_1 \pm \frac{1}{2}; l_2, l_2 \pm \frac{1}{2}, J\right) = \left[\frac{(j_1+j_2-\varkappa)!!\,(j_1-j_2+\varkappa-1)!!\,(-j_1+j_2+\varkappa-1)!!}{(j_1+j_2+\varkappa)!!}\right]^2 \times \Delta^2(j_1 j_2 J)\, w(j_1 j_2 j_2 j_1; J\varkappa),$$

$$g_\varkappa\left(l_1, l_1 \pm \frac{1}{2}; l_2, l_2 \mp \frac{1}{2}\right) = \left[\frac{(j_1+j_2-\varkappa-1)!!\,(j_1-j_2+\varkappa)!!\,(-j_1+j_2+\varkappa)!!}{(j_1+j_2+\varkappa+1)!!}\right]^2 \times \Delta^2(j_1 j_2 J)\, w(j_1 j_2 j_2 j_1; J\varkappa).$$

c. La valeur moyenne des potentiels de Bartlett et de Majorana est plus aisée à calculer en couplage LS. Comme nous l'avons déjà vu la transformation de LS à jj peut se faire pour la forme particulière $\xi_i(r_i) =$ const. choisie.

En remarquant que :

$$(c_2 P_x + c_3 P_\sigma) V = (c_3 + c_2 P_x P_\sigma) P_\sigma V,$$

on voit que le potentiel en $c_2 P_x + c_3 P_\sigma$ aura les mêmes valeurs moyennes que le potentiel en $c_3 + c_2 P_x P_\sigma$ sauf pour les états singulets où il y aura un changement de signe. On a donc, si Π est le poids de l'état singulet dans l'état jj considéré :

$$\begin{aligned}(n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM | (c_2 P_x + c_3 P_\sigma) V | n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM) &= (n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM | (c_3 + c_2 P_x P_\sigma) V | n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 JM) \\ &\quad - 2\Pi (n_1 l_1 n_2 l_2, L = J, S = 0, JM | \\ &\quad (c_3 + c_2 P_x P_\sigma) V | n_1 l_1 n_2 l_2, L = J, S = 0, JM)\end{aligned} \qquad (7)$$

La première ligne du second membre se déduit de (5) et (6) par les substitutions $c_1 \to c_3$, $c_4 \to c_2$. Quant au second terme du deuxième membre, il s'écrit

$$(n_1 l_1 n_2 l_2, L = J, JM | (c_3 - c_2 P_x) V | n_1 l_1 n_2 l_2, L = J, JM) = c_3 f_k(l_1 l_2, L = J) F^k - c_2 g_\varkappa(l_1 l_2 L = J) G^\varkappa, \qquad (8)$$

où les $f_k(l_1 l_2 L)$, $g_\varkappa(l_1 l_2 L)$ sont donnés par Racah [15]

$$f_k(l_1 l_2 L) = (-1)^{l_1+l_2-L}(2l_1+1) \times (2l_2+1) \frac{(2l_1-k-1)!!\,(2l_2-k-1)!!}{(2l_1+k+1)!!\,(2l_2+k+1)!!} \times (k-1)!!^4 \Delta^2(l_1 l_2 L)\, w(l_1 l_2 l_1 l_2; Lk),$$

$$g_\varkappa(l_1 l_2 L) = (2l_1+1)(2l_2+1) \frac{(l_1+l_2-\varkappa-1)!!^2}{(l_1+l_2+\varkappa+1)!!^2} \times (l_1-l_2+\varkappa-1)!!^2 (l_2-l_1+\varkappa-1)!!^2 \times \Delta^2(l_1 l_2 L)\, w(l_1 l_2 l_2 l_1; L\varkappa).$$

Au total, en regroupant (5), (6), (7), (8) on arrive au résultant suivant :

$$\begin{aligned}\mathcal{V}_J = &-(c_1 + c_3) f_k(l_1 j_1 l_2 j_2 J) F^k \\ &-(c_2 + c_4) g_\varkappa(l_1 j_1 l_2 j_2 J) G^\varkappa \\ &-2\Pi\{-c_3 f_k(l_1 l_2 J) F^k + c_2 g_\varkappa(l_1 l_2 J) G^\varkappa\}\end{aligned} \qquad (9)$$

avec, pour poids de l'état singulet :

$$\Pi = \frac{1}{4} + \frac{(-1)^{j_1+j_2+l_1+l_2}}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \times [J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)].$$

Si les nucléons 1 *et* 2 *sont identiques* et sur des orbites différentes, on utilisera les fonctions d'onde

antisymétriques $\frac{1-P_x P_\sigma}{\sqrt{2}}(x_1\sigma_1 x_2\sigma_2 | n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2, JM)$, ce qui conduit à la même expression (9) pour $\mathcal{V}_J$ aux substitutions suivantes près :

$$c_1 \to c_1 - c_4, \quad c_2 \to c_2 - c_3, \quad c_3 \to c_3 - c_2, \quad c_4 \to c_4 - c_1.$$

Enfin, si les nucléons sont identiques et sur une même orbite, les fonctions d'ondes $(x_1\sigma_1 x_2\sigma_2 | (nlj)^2 JM)$ sont antisymétriques pour les valeurs paires de J et symétriques pour les valeurs impaires. On utilisera donc encore (9) en se bornant aux valeurs paires de J et en notant que $F^k = G^k$ (k et $\varkappa$ prenant alors les mêmes valeurs).

4. **Calcul de la valeur moyenne de $\mathcal{V}$ pour une configuration $(n_1 l_1 j_1)^{+1} - (n_2 l_2 j_2)^{-1}$.** — Racah [14] calcule dans le schéma $LSM_L M_S$ les éléments de matrice de

$$\sum_b V(r_{1b}), \quad \sum_b (P_x V)_{1b}, \quad \sum_b (P_x P_\sigma V)_{1b},$$

où 1 indique un nucléon d'une espèce dans un état quantique $(n_1 l_1)$ et b les nucléons d'une espèce différente situés sur une orbite $(n_2 l_2)$. Les sommes portent sur tous ces derniers nucléons au nombre de $4 l_2 + 1$. Lorsque la couche $\left(n_2 l_2, j_2' = l_2 + \frac{1}{2}\right)$ est déjà remplie et qu'il reste un trou sur la couche $\left(n_2 l_2, j_2 = l_2 - \frac{1}{2}\right)$, on voit que les trous des couches $(n_2 l_2)$, $(n_2 l_2 j_2)$ se correspondront. Se basant sur cette remarque, on peut d'abord calculer la valeur moyenne $\mathcal{V}_{LS}$ de $\mathcal{V}$ en couplage LS.

$$\mathcal{V}_{LS} = \left[c_1 + c_3\left\langle\frac{1-P_\sigma}{2}\right\rangle\right] f_k(l_1 l_2 L) F^k + \left[c_2 + c_4\left\langle\frac{1-P_\sigma}{2}\right\rangle\right]\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2(2L+1)} C_{l_1 L l_2} G^L,$$

avec :

$$\left\langle\frac{1-P_\sigma}{2}\right\rangle = \left\langle SM_S \left| \frac{1-P_\sigma}{2} \right| SM_S\right\rangle = \delta_{S,0}$$

et

$$\frac{1}{2} C_{l_1 L l_2} = \begin{cases} 0 & \text{si } l_1 + l_2 + L \text{ impair,} \\ \Delta^2(l_1 l_2 L)\left[\frac{g!}{(g-l_1)!\,(g-l_2)!\,(g-L)!}\right]^2 & \text{si } l_1 + l_2 + L = 2g \text{ pair.} \end{cases} \tag{10}$$

Si l'on passe du couplage LS au couplage jj, on trouve

$$\mathcal{V}_J = c_1 f_k(l_1 j_1 l_2 j_2 J) F^k + c_3 \Pi f_k(l_1 l_2 L = J) F^k + c_2 \sum_{LS} \varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J) G_L + c_4 \Pi \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2(2J+1)} C_{l_1 J l_2} G^J, \tag{11}$$

avec

$$\varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J) = |\langle l_1 j_1 l_2 j_2 JM | l_1 l_2 LSJM \rangle|^2 \times \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2(2L+1)} C_{l_1 L l_2}, \tag{12}$$

les carrés des coefficients de la transformation $LS - jj$ s'exprimant explicitement de façon aisée (*voir*, par exemple, [7]).

5. **Choix du potentiel $\mathcal{V}$.** — Les coefficients c de l'expression (3) sont déterminés à partir des données sur le deutéron [17] et par les conditions de saturation (¹).

On a choisi :

$$(c_1;\ c_2;\ c_3;\ c_4) = \left(1;\ 4;\ \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\right).$$

Pour la partie V du potentiel (3), l'expression qui semble la plus voisine de la réalité (lorsque les deux nucléons ne sont pas trop voisins l'un de l'autre) est celle de Yukawa :

$$V_Y\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right) = V\frac{e^{-\frac{r_{12}}{r_0}}}{\frac{r_{12}}{r_0}}.$$

Pour des mésons π, r_0 est de l'ordre du rayon nucléaire $1,4 \cdot 10^{-13}$ cm. *Nous prendrons par la suite cette longueur comme une unité*, d'où

$$V_Y = V\frac{e^{-r_{12}}}{r_{12}}$$

et pour le rayon nucléaire $R = A^{\frac{1}{3}}$; $V \simeq 5$ MeV puisque $(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)\,V \simeq 30$ MeV pour le deutéron.

En pratique, le potentiel de Yukawa conduit à des calculs numériques longs pour les intégrales radiales F^k et $G^\varkappa$. Au contraire, celles-ci prennent des formes simples pour des potentiels de type gaussien :

$$V e^{-r_{12}^2}, \quad V\frac{e^{-r_{12}^2}}{r_{12}}, \quad V\frac{e^{-r_{12}^2}}{r_{12}^2}.$$

Pour les noyaux lourds (RaE), le rayon moyen des orbites des derniers nucléons étant supérieur à $r_0 = 1$, ces divers potentiels gaussiens ont le même effet qu'un potentiel $V\delta(\vec{r}_{12})$, ce que nous avons vérifié avec le choix que nous avons fait des fonctions d'onde d'approximation d'ordre zéro (*cf.* § 7). La même vérification a été faite pour le potentiel de Yukawa : pour des noyaux de $A \approx 60$, l'ordre

(¹) On attribue surtout à la force tensorielle la différence des énergies de liaison dans les états triplet et singulet du deutéron (c_3, $c_4 \simeq 0$). Mais comme le calcul des éléments de matrice pour ce potentiel, en couplage jj, est long, nous remplaçons son effet par celui des forces de Bartlett et Heisenberg qui lient aussi davantage les états triplets.

des niveaux obtenu est le même avec les deux potentiels.

6. **Cas des formes limites du potentiel $V(r_{12})$ pour un neutron et un proton externes.** — *a. Potentiel gaussien à portée infinie.* — L'expression des $\mathcal{V}_J$ se simplifie beaucoup puisque le développement de $V(r_{12})$ ne contient que $P_0(\cos \omega_{12})$. On a ainsi :

Si $n_1 \neq n_2$, $l_1 \neq l_2$ (²) :

$$\mathcal{V}_J = -(c_1 + c_3) F^0 + 2 c_3 \Pi F^0 \qquad (\text{avec } F^0 = V)$$

$\mathcal{V}_J$ est alors une fonction croissante de J pour $j_1 = l_1 \pm \frac{1}{2}$; $j_2 = l_2 \mp \frac{1}{2}$, décroissante dans les autres cas. On a alors la règle stricte de Nordheim [16].

Si $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2$, mais $j_1 \neq j_2$:

$$\mathcal{V}_J = -(c_1 + c_3) F^0 + 2[c_3 - (-1)^J c_2] \Pi F^0.$$

Comme $c_2 \gg c_3$ on a une variation monotone de $\mathcal{V}_J$ pour les J pairs et une variation opposée pour les J impairs.

Si $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2$, $j_1 = j_2$:

$$\mathcal{V}_J = -[c_1 + c_3 - (-1)^J (c_2 + c_4)] F^0 + 2[c_3 - (-1)^J c_2] \Pi F_0,$$

avec les mêmes remarques que ci-dessus.

b. Potentiel de contact [7], [18]. — Dans le cas d'un potentiel de contact, les potentiels de Wigner et de Majorana se confondent, de même que ceux de Bartlett et de Heisenberg.

Posant :

$$V(r_{12}) = \frac{V}{r_1^2} \delta(r_1 - r_2) \delta(\omega_{12}), \tag{13}$$

on fera d'abord le calcul dans le schéma $l_1 l_2 L M_L$ (*voir* [7]). On trouve (³)

$$\mathcal{V}_J = -I_r \frac{V}{4\pi} \Big\{ (c_1 + c_2) \sum_{LS} (2L+1) \varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J) + (c_3 + c_4) \sum_{LS} (2L+1)(-1)^{1-S} \varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J) \Big\}, \tag{14}$$

(²) Dans ce cas, pour une configuration $(n_1 l_1 j_1) - (n_2 l_2 j_2)^{-1}$ on a :

$$\mathcal{V}_J = c_1 F^0 + c_3 \Pi F^0$$

qui a les mêmes variations en fonction de J.

(³) Pour une configuration $n_1 l_1 j_1 - (n_2 l_2 j_2)^{-1}$, on trouve de même

$$\mathcal{V}_J = (c_1 + c_2) \sum_{LS} \varphi_{LS}(l_1 j_1 l_2 j_2 J)\, G^L + (c_3 + c_4) \Pi \times \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2J+1} \frac{1}{2} C_{l_1 J l_2} G^J,$$

où

$$G^{\varkappa} = F^k = (2k+1) \frac{V}{4\pi} I_r.$$

où I_r est l'intégrale radiale :

$$I_r = \int \frac{\mathrm{d}r}{r^2} [R_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(r)]^2,$$

φ_{LS} est défini en (12).

7. **Détermination des fonctions d'onde radiales et calcul des F^k et $G^{\varkappa}$.** — Les intégrales F^k et $G^{\varkappa}$ sont difficiles à évaluer en général. Nous avons adopté la méthode de Talmi [3] valable lorsque l'approximation d'ordre zéro est relative à un oscillateur harmonique avec la fonction $\xi(r)$ de (2) prise égale à une constante.

Les fonctions d'onde radiales de l'approximation d'ordre zéro sont :

$$R_{nl}(r_i) = N_{nl}\, e^{-\frac{\nu}{2} r_i^2} r_i^{l+1} L_{n+l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}(\nu r_i^2), \tag{15}$$

où N_{nl} est un facteur de normalisation et $L_{n+l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}$ un polynome de Laguerre d'ordre demi-entier.

Il faut fixer la valeur du paramètre ν de (15), ou de $\mu = \frac{1}{\sqrt{2\nu}}$ que nous avons choisi, lié à l'intervalle $\hbar\omega$ des niveaux de l'oscillateur par

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m\mu^2}.$$

Nous avons fixé μ d'une manière plus précise en prenant le rayon moyen de l'orbite $a \simeq \mu\sqrt{2}$ et en l'égalant à $R = (A-2)^{\frac{1}{3}}$ en unité r_0; alors

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{ma^2} = \frac{\hbar^2}{mR^2} \qquad (R \text{ rayon du « core »}).$$

Pour $A = 40$ (${}^{40}K$), $\mu = 2{,}38$ et $\hbar\omega = 2$ MeV,

$A = 210$ (^{210}RaE), $\mu = 4{,}19$, $\hbar\omega = 0{,}65$ MeV,

valeurs qui semblent convenables : dans le modèle à une particule, elles doivent être liées aux intervalles d'énergie observés entre le fondamental et les premiers niveaux excités des noyaux impairs.

Avec ces valeurs de μ, nous avons vérifié que les erreurs commises en remplaçant R_{nl} par $R_{0l} = R_l$ étaient de quelques pour-cent sur la séparation des niveaux (les valeurs de $n \geq 1$ se rencontrant pour les noyaux moyens et lourds). *Dans ce qui suit, on a toujours pris* $n = 0$.

La méthode de Talmi consiste à introduire les coordonnées

$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}$$

du centre de gravité des nucléons 1 et 2, et les coordonnées relatives :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2.$$

On a alors :

$$F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) = \sum_{p=0}^{l_1+l_2} \alpha_p(k) I_p, \quad G^{\varkappa} = \sum_{p=0}^{l_1+l_2} \beta_p(\varkappa) I_p, \quad (16)$$

où les I_p dépendent de μ :

$$I_p = \frac{N_p^2}{2^{l+1}\sqrt{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{4\mu^2}} V(r)\, r^{2p+2}\, dr, \quad (17)$$

tandis que les α_p, β_p dépendent de k, l_1, l_2 mais non de μ.

Les valeurs de I_p pour divers potentiels V ont été données par Talmi ([4]). On a, par exemple :

Potentiel gaussien :

$$I_p = V(4\mu^2 + 1)^{p-\frac{1}{2}};$$

Potentiel de Yukawa :

$$I_0 = V\left\{\frac{1}{\mu\sqrt{\pi}} - [1 - \Phi(\mu)]\, e^{\mu^2}\right\}, \quad \ldots,$$

avec

$$\Phi(\mu) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\mu e^{-x^2}\, dx.$$

Sous cette forme, les I_p du potentiel de Yukawa se présentent comme la différence petite de deux termes positifs grands et presque égaux. Il est plus pratique [25] de les ramener aux fonctions Hh_n tabulées pour certaines valeurs de n (British Association Tables)

$$I_p = V \frac{e^{\mu^2}}{\mu\sqrt{\pi}} 2^p\, p\,!\, Hh_{2p+1}(\mu\sqrt{2}). \quad (18)$$

8. **Résultats : Noyaux avec** $40 \lesssim A \gtrsim 60$. — Le cas le plus typique est celui de ${}^{40}_{19}K_{21}$ (*cf.* tableau I) présentant un trou en protons dans la couche $d_{3/2}$ et un neutron en $f_{7/2}$. On remarquera que le spin de l'état fondamental est 4 conformément à l'expérience. Le moment magnétique théorique de — 1,70, est assez différent de la valeur expérimentale — 1,30. Il convient toutefois de noter, comme l'a fait Feenberg [19], que le couplage LS conduit à quatre configurations possibles ${}^3H_4$, ${}^3G_4$, ${}^3F_4$ et ${}^1G_4$, toutes de moment magnétique positif. La différence de 0,40 magnétons nucléaires, assez exceptionnelle pour les noyaux impair-impairs légers, peut être expliquée de façon qualitative satisfaisante par la variation des moments magnétiques anormaux de nucléons liés à un noyau [20]. Nous donnons dans la figure 1 l'ordre des niveaux pour les potentiels de contact, de Yukawa et constant (colonnes δ, Y, ∞, respectivement). Entre les potentiels δ et Y il y a croisement des niveaux 2 et 5, l'ordre des niveaux

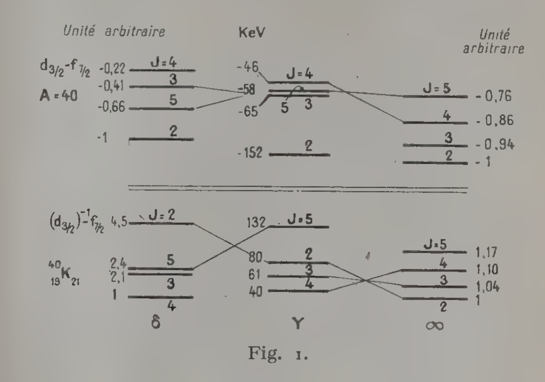


Fig. 1.

pour le potentiel de Yukawa étant toutefois plus voisin de celui d'une interaction de contact que de celui de portée infinie. A titre de comparaison nous donnons les niveaux calculés pour la configuration $d_{3/2} - f_{7/2}$ $A = 40$. Si le potentiel $\mathcal{V}$ était du type Wigner, on aurait un simple renversement de l'ordre des niveaux dans les deux configurations de la figure 1 ; c'est ce qui a lieu effectivement pour les potentiels δ, car alors le potentiel de Majorana se ramène à un potentiel de Wigner tandis que ceux de Bartlett et Heisenberg sont peu importants. Au contraire, pour un potentiel de Yukawa, cette

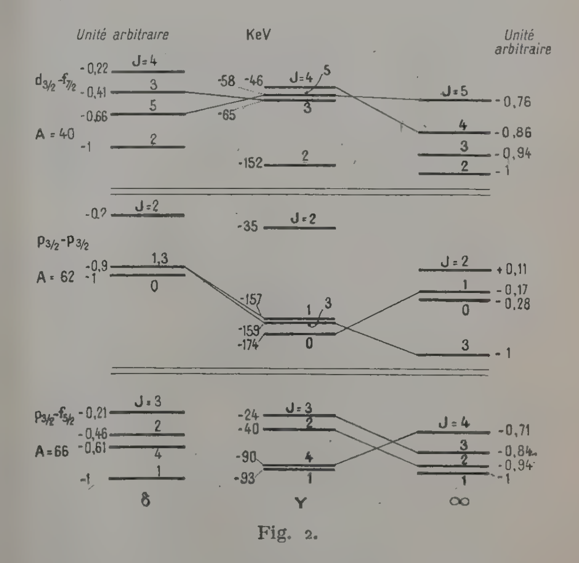


Fig. 2.

loi simple n'est plus vraie. Pour le potentiel Y, nous avons donné la valeur des $\mathcal{V}_J$ en keV en prenant $V = 5$ MeV.

D'une façon générale, il est à prévoir que les résultats avec les potentiels δ et Y sont d'autant

([4]) Notre définition de I_p diffère par un facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ de celle de cet auteur :

$$I_p = \int R_p^2(r)\, V(r)\, dr.$$

plus voisins que A est plus élevé, avec notre choix de $\mu\sqrt{2} = (A - 2)^{\frac{1}{3}}$ (le potentiel δ correspond à $\mu \rightarrow \infty$). C'est ce que nous avons vérifié en étudiant les cas suivants :

$$p_{3/2} - p_{3/2}, \quad A = 62, \quad \mu = 2,77;$$
$$p_{3/2} - f_{5/2}, \quad A = 66, \quad \mu = 2,83.$$

Les A choisis correspondent aux A moyens pour ces configurations. La figure 2 schématise les résultats obtenus, y compris ceux de la configuration $d_{3/2} - f_{7/2}$, $A = 40$ ($\mu = 2,38$) déjà étudié à propos de ^{40}K. *Tout croisement de niveaux entre δ et Y a disparu pour $A = 62$.*

La figure 3 donne les niveaux de la configuration $p_{3/2} - f_{5/2}$ précédente joints à ceux de $p_{3/2} - (f_{5/2})^{-1}$, $A = 66$. Cette dernière configuration serait celle

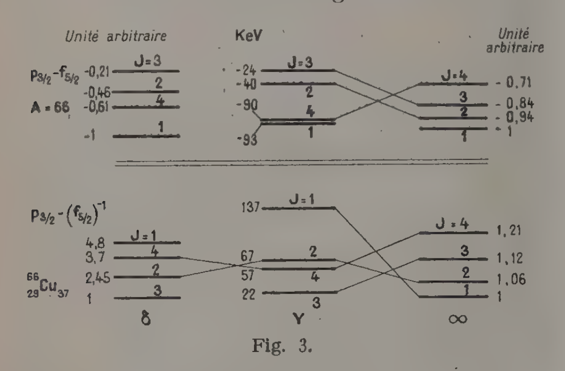


Fig. 3.

de $^{66}_{29}$Cu$_{37}$ si l'on admet la validité de nos calculs quand on remplace les couches par des sous-couches saturées. On voit qu'il y a encore croisement entre les niveaux 2 et 4 pour les colonnes δ et Y bien que $A = 66$. Nordheim attribue le spin 1 au ^{66}Cu, ce qui serait conforme à la valeur théorique pour la configuration $p_{3/2} - f_{5/2}$, mais les données expérimentales sont insuffisantes pour justifier son choix.

Noyaux avec $A > 60$. — On ne considérera alors que le potentiel V de contact. Le cas le plus intéressant est celui du $^{210}_{83}$RaE_{127}, déjà étudié en détail par Pryce [7]. La transition

$$^{210}_{83}\mathrm{Ra}E_{127} \rightarrow {}^{210}_{84}\mathrm{Po}_{126} + \beta^-,$$

conduit à l'état fondamental 0^+ du polonium, le spectre β n'étant accompagné d'aucun γ. La forme du spectre, très différente des types permis ou « uniques » avait conduit Konopinski [21] à classer la transition comme $\Delta J = 2$, non. Les deux termes $\beta\vec{\sigma}$ et $\beta\vec{\alpha}$ de l'interaction tensorielle pure suffisaient alors à expliquer la forme du spectre. La correction due au champ coulombien à l'intérieur du noyau invalide ce résultat [22]. Petschek et Marshak [23] ont alors expliqué la forme du spectre par une transition $\Delta J = 0$, oui avec une combinaison des interactions T et P. L'état fondamental du RaE serait alors 0^- fourni par la configuration $1h_{9/2}$ pour le proton, $2g_{9/2}$ pour le neutron.

On obtient alors l'ordre suivant, pour les niveaux :

Tableau II.

J.	$-\mathcal{V}_J$ (unité arbitraire).	J.	$-\mathcal{V}_J$ (unité arbitraire).
0	1	7	0,18
1	0,51	5	0,17
9	0,30	4	0,13
2	0,24	6	0,071
3	0,21	8	0,036

en accord avec les résultats de Pryce.

L'interprétation de Petschek et Marshak présente cependant des difficultés. En premier lieu, le facteur de correction par rapport à la forme permise varie beaucoup en fonction de l'énergie de l'électron émis, par suite d'une compensation assez accidentelle résultant d'un choix particulier d'éléments de matrice nucléaires. D'autre part, la transition $^{209}_{82}$Pb$_{127} \rightarrow {}^{209}_{83}Bi_{126}$ devrait correspondre à $g_{9/2} \rightarrow h_{9/2}$, c'est-à-dire aussi $\Delta J = 0$, oui. La seule différence avec le RaE est l'énergie maxima du spectre 0,68 MeV au lieu de 1,17 MeV. Or le spectre de ^{209}Pb est à forme permise, au moins au-dessus de 150 keV [24]; on est alors obligé d'admettre une transition $\Delta J = 1$, oui $i_{11/2} \rightarrow h_{9/2}$ (*), l'élément de matrice de l'interaction P étant ici nul [9]. Ce changement pour l'orbite du 127e neutron de RaE par rapport à ^{209}Pb peut être dû à l'interaction neutron-proton, mais semble difficile à expliquer. Pour éclaircir la question, il serait intéressant de connaître la forme du spectre

$$^{213}_{83}\mathrm{Bi}_{130} \xrightarrow{\beta\,(98\text{ pour cent})} {}^{213}_{84}\mathrm{Po}_{129} + e^-$$

qui correspondrait à $h_{9/2} \rightarrow g_{9/2}$, c'est-à-dire encore à une transition $\Delta J = 0$, oui. Petschek [9] indique encore ici une transition $\Delta J = 1$, oui : $h_{9/2} \rightarrow i_{11/2}$, mais il ne semble pas que la forme du spectre ait été étudiée.

Dans deux cas moins sûrs correspondant à des *sous-couches* saturées plus deux nucléons périphériques on trouve (*cf.* tableau I).

Tableau III.

Noyau.	Configuration.	Ordre des niveaux ($-\mathcal{V}_J$ en unité arbitraire).	J_{exp}.
$^{170}_{69}$Tm$_{101}$	$s_{1/2} - f_{5/2}$	$-\mathcal{V}_2 = 1 \quad -\mathcal{V}_3 = 0,85$	2
$^{90}_{39}$Y$_{51}$	$p_{1/2} - d_{5/2}$		

(*) *Note sur épreuve.* — En fait, même si cette transition correspond à $g_{9/2} \rightarrow h_{9/2}$, l'élément de matrice de l'interaction S (nul pour la transition $0_- \rightarrow 0_+$ de RaE) intervient aussi, et la compensation que l'on avait pour RaE dans (T, P) ne se produira probablement pas dans (S, T, P) d'où une forme de spectre permise. Ceci est confirmé par la valeur $\log ft = 5,6$ alors que l'on avait $\log ft \simeq 8$ pour RaE. On peut d'ailleurs rencontrer aussi des transitions $0_- \rightarrow 0_+$ où la compensation ne se produise pas dans (T, P) d'où une forme de spectre permise et $\log ft \simeq 5,5$ au voisinage de RaE. Ceci semble le cas de $^{206}_{81}$Tl$_{125}$ d'après une étude de Brysk.

9. **Discussion.** — Il convient de discuter dans quelle mesure les résultats obtenus, en bon accord avec les données expérimentales, dépendent des hypothèses faites.

1° Nous avons vu au paragraphe 2 que les fonctions d'ondes non perturbées du problème étaient mal connues. Dans le cas extrême d'un potentiel de contact, ceci n'influe pas sur l'ordre des niveaux : les fonctions d'ondes radiales non perturbées entrent dans le facteur multiplicatif commun I_r de (14). D'ailleurs, avec le choix du paramètre μ que nous avons fait au paragraphe 7, l'ordre des niveaux est le même pour les potentiels de contact et de Yukawa dès que $A > 60$.

Mais ce choix n'est pas unique, le calcul de $< r^2 >$, par exemple, conduit à la relation $\mu = \frac{a}{\sqrt{4n + 2l + 3}}$ et à des valeurs de μ nettement plus petites que celles que nous avons choisies. On rencontre alors la difficulté suivante : le quantum $\hbar\omega$ à une valeur qui est nettement trop grande :

$$A = 40, \quad \mu = 1,19, \quad \hbar\omega = 8 \text{ MeV};$$
$$A = 210, \quad \mu = 1,33, \quad \hbar\omega = 6 \text{ MeV}.$$

Par contre les séparations $\mathfrak{V}_J$ entre les divers niveaux semblent plus correctes dans ce dernier cas (de l'ordre de 100 keV pour $A = 40$). Il y a là une difficulté qui peut résulter du choix des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique comme approximation d'ordre zéro.

2° Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 1, le champ coulombien du core peut déformer les fonctions d'onde de l'approximation d'ordre zéro. Nous n'avons pas estimé quantitativement l'influence de cet effet.

3° Nous avons négligé la force tensorielle entre neutron et proton, mais remplacé son effet par celui des forces de Bartlett et Heisenberg dépendant du spin. Il est vraisemblable que cela ne change pas l'ordre des niveaux obtenu.

Nous n'avons pas tenu compte d'une interaction en $\vec{l}.\vec{s}$ entre les deux nucléons externes, une telle force *entre deux nucléons* étant mal connue.

4° Le modèle collectif de A. Bohr [26] prévoit une interaction indirecte entre les nucléons externes par l'intermédiaire de la surface du noyau, déformée par ces nucléons. Mais cette interaction est faible au voisinage des couches saturées : on doit postuler que la déformabilité du core est petite dans ces noyaux, pour rendre compte des faits expérimentaux qui sont alors en bon accord avec le modèle en couches.

En résumé, nos calculs donnent, très probablement, la valeur exacte du *spin de l'état fondamental* pour les noyaux impairs-impairs *formés de couches saturées* et de deux nucléons externes (un nucléon pouvant être remplacé par un « trou »). Ils confirment que pour la détermination de ce spin, on ne peut considérer le modèle en couches simples où l'on suppose que deux nucléons identiques sur une couche forment un ensemble de spin nul : un tel traitement ne ferait pas de distinction entre les configurations $d_{3/2} - f_{7/2}$ et $(d_{3/2})^{1} - f_{7/2}$ par exemple alors que l'ordre des niveaux y est sensiblement inversé.

Toute tentative pour donner une règle générale comme celle de Nordheim, fondée sur le modèle simple, semble donc illusoire.

Quant aux résultats obtenus en considérant les noyaux à sous-couches saturées + 2 nucléons, ils sont plus incertains, malgré le bon accord avec l'expérience obtenu dans quelques cas.

Nous tenons à remercier les Professeurs Joliot, Leprince-Ringuet et Proca pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos recherches et les encouragements qu'ils nous ont prodigués. Ce travail a été, en outre, rendu possible grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Enfin, nous sommes redevables au Dr Kronheimer des tables des fonctions *Hh*.

Manuscrit reçu le 31 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HAXEL O., JENSEN J. H. D. et SUESS H. E. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1766; M. G. MAYER. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 16.
[2] KURATH D. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 98.
[3] TALMI J. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 185.
[4] EDMONDS A. R. et FLOWERS B. H. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **215**, 120.
[5] NORDHEIM L. W. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 294.
[6] *Nuclear Data*, N. B. S. 499. Washington.
[7] PRYCE M. H. L. — *Proc. Phys. Soc. A*, 1952, **65**, 773.
[8] NORDHEIM L. W. — *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 322.
[9] PETSCHEK A. G. — *N. Y. O.*, 1951, 3035.
[10] MARTY C. et PRENTKI J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 654.
[11] MAYER M. G. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 22.
[12] MARTY C., NATAF R. et PRENTKI J. — *C. R. Acad. Sc.* (à paraître).
[13] MARTY C., NATAF R. et PRENTKI J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2387; 1953, **237**, 31 et 137.
[14] RACAH G. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 438.
[15] RACAH G. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 186.
[16] NATAF R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1972.
[17] BETHE H. A. et BACHER R. F. — *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 108.
[18] KURATH D. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 218; 1953, **91**, 1430. DE SHALIT A. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 19; *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1479.
[19] FEENBERG E. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1275.
[20] TALMI I. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1248.
[21] KONOPINSKI E. J. — *Rev. Mod. Physics*, 1943, **15**, 209.
[22] ROSE M. E. et HOLMES D. K. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 190 et O. R. N. L., 1022.
[23] PETSCHEK A. G. et MARSHAK R. E. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 698.
[24] WAPSTRA A. H. — *Thèse*, Amsterdam, 1953.
[25] KRONHEIMER E. H. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 1003.
[26] BOHR A. et MOTTELSON B. R. — *Det. Kgl. Danske Vid. Selsk.*, 1953, **27**, n° 16.

LES CORRÉLATIONS ANGULAIRES $(dp\gamma)$ ET LA THÉORIE DU « STRIPPING ».

Par J. HOROWITZ et A. M. L. MESSIAH,
Centre d'Études Nucléaires, Saclay,
Service de Physique Mathématique.

Sommaire. — Prenant la théorie du « stripping » telle qu'elle est exposée dans un article récent [1], nous calculons la fonction de corrélation $(dp\gamma)$. Nous donnons la formule générale, puis nous examinons en détail le cas « $l = 1$ ». La forme de la fonction de corrélation et, en particulier, ses propriétés de symétrie dépendent de façon critique du mécanisme du « stripping »; les prévisions de la théorie de Butler sont très différentes de celles de théories qui tiennent compte de façon plus réaliste de la réaction de l'onde du nucléon sortant.

Notre étude [1] des réactions de « stripping » (dp) et (dn) a conduit à des distributions angulaires voisines de celles obtenues dans la théorie de Butler et l'approximation de Born. Par contre, les valeurs absolues des sections efficaces et la polarisation [2] peuvent être très différentes. Nous nous proposons ici d'évaluer les corrélations $(dp\,\gamma)$ qui, comme nous le montrons, peuvent également dépendre fortement de la théorie du « stripping » utilisée.

Considérons une réaction (dp)

$$d + \mathcal{N}_1 \rightarrow p + \mathcal{N}_2 \qquad \text{(I)}$$

dans laquelle le noyau final est excité et donne lieu à l'émission γ

$$\mathcal{N}_2 \rightarrow \mathcal{N}_3 + \gamma. \qquad \text{(II)}$$

Nous voulons calculer la distribution angulaire $\Phi(\mathbf{K}, \mathbf{k}, \mathbf{\Omega})$ des γ correspondant aux vecteurs d'onde $\mathbf{K}$ et $\mathbf{k}$ du deuton et du proton. Ce calcul comporte deux parties [3].

a. La donnée de $\mathbf{K}$ et $\mathbf{k}$ fixe dans une certaine mesure l'orientation de $\mathcal{N}_2$, la probabilité de trouver $\mathcal{N}_2$ dans l'état $\sum_{\mu_2} a_{\mu_2} | \mu_2 >$ étant donnée par $\sum_{\mu_2 \mu'_2} U_{\mu_2 \mu'_2} a^*_{\mu_2} a_{\mu'_2}$. Le calcul de la matrice statistique U ne fait intervenir que la réaction (I). En se servant des calculs de (I) on obtient, à une constante de normalisation près :

$$U_{\mu_2 \mu'_2} = \sum_{\substack{j l l' \\ m m'}} \alpha^*_{jl} \alpha_{jl'} A_l^{m*} A_{l'}^{m'} \times \sum_{\mu} V\begin{pmatrix} j_2 & l' & j \\ \mu'_2 & m' & -\mu \end{pmatrix} V\begin{pmatrix} j & l & j_2 \\ \mu & -m & -\mu_2 \end{pmatrix}. \qquad (1)$$

b. La distribution angulaire des rayons γ émis par le noyau $\mathcal{N}_2$ dans l'état d'orientation $\sum_{\mu_2} a_{\mu_2} | \mu_2 >$ de $\mathcal{N}_2$ est donnée par $\sum_{\mu_2 \mu'_2} F_{\mu_2 \mu'_2} a_{\mu_2} a^*_{\mu'_2}$, où la matrice F est de la forme :

$$F_{\mu_2 \mu'_2}(\Omega) = \sum_{g \text{ pair}} S_g \sum_{\lambda} (-)^{\mu_2 - j_2} V\begin{pmatrix} j_2 & g & j_2 \\ \mu_2 & -\lambda & -\mu'_2 \end{pmatrix} Y_g^{\lambda *}(\mathbf{\Omega}), \qquad (4)$$

les coefficients S_g dépendent de la nature particulière de l'émission (II). Si cette émission ne comporte que le seul multipole d'ordre 2^L, on a, à un facteur près :

$$S_g = C_{LL}(g\,0;\,1\,-1)\, W(j_2 L j_2 L;\, j_3 g). \qquad (5)$$

Nous obtenons enfin pour $\Phi(\mathbf{K}, \mathbf{k}, \mathbf{\Omega})$,

$$\Phi(\mathbf{K}, \mathbf{k}, \mathbf{\Omega}) = \sum_{\mu_2 \mu'_2} U_{\mu_2 \mu'_2} F_{\mu_2 \mu'_2},$$

c'est-à-dire

$$\Phi(\mathbf{K}, \mathbf{k}, \mathbf{\Omega}) = \sum_{j l l'} (-)^{j - j_2} \alpha^*_{jl} \alpha_{jl'} \sum_{g \text{ pair}} \frac{W(j_2 l j_2 l';\, j g)}{\sqrt{2g+1}} S_g \times \sum_{\substack{m m' \\ \lambda}} (-)^m C_{ll'}(g \lambda;\, -m\, m')\, A_l^{m*} A_{l'}^{m'} Y_g^{\lambda *}(\mathbf{\Omega}). \qquad (6)$$

Dans tout ceci, nous avons négligé l'effet des perturbations externes qui peuvent réduire l'anisotropie si le temps de vie du noyau est suffisamment long. De tels effets, communs à tous les problèmes de corrélation angulaire, sortent du cadre de cette étude. Cette réserve faite, nous avons donc obtenu la distribution angulaire des rayons γ sous forme d'un développement en harmoniques sphériques d'ordre pair. Ce développement est limité, car les coefficients de Clebsch-Gordan ou de Racah intervenant dans l'expression (6) s'annulent lorsque l'entier pair g est plus grand que $2j_2$, $l + l'$ ou $2L$. En particulier, la distribution est isotrope lorsque $j_2 = 0$ ou $\frac{1}{2}$ ou lorsque seul $l = 0$ intervient [1].

[1] Lorsque $j_2 = 0$ ou $\frac{1}{2}$ l'isotropie découle directement

La distribution $\Phi(\mathbf{K}, \mathbf{k}, \mathbf{\Omega})$ admet évidemment le plan $(\mathbf{K}, \mathbf{k})$ comme plan de symétrie. Dans la théorie de Butler ou l'approximation de Born, lorsque la direction de quantification choisie est celle du moment transféré $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, les quantités A_l^m s'annulent toutes sauf si $m = 0$.

Il en résulte que dans (6) seul $\lambda = 0$ contribue, autrement dit la distribution angulaire des rayons γ est symétrique de révolution autour de $\mathbf{q}$. Au surplus, si une seule valeur de l contribue à la réaction, $|A_l^0|^2$ se factorise dans (6) et la forme de cette distribution ne change pas lorsqu'on fait varier l'angle de déflection θ.

Ces propriétés de symétrie très remarquables sont caractéristiques de l'approximation de Born ou de la théorie de Butler. Comme dans le problème de la polarisation, on s'attend à ce qu'une théorie moins approchée donne des résultats sensiblement différents. Pour se faire une idée de la différence, nous allons évaluer Φ dans la théorie « potentielle » en nous bornant au cas $l = 1$ pour lequel les expressions des coefficients A_l^m ont été calculés dans (I). Le cas $l = 1$ a l'avantage supplémentaire de ne faire intervenir dans l'expression de Φ que des harmoniques sphériques d'ordre 0 et 2; ceci permet de présenter les résultats de façon simple et imagée.

Prenons l'axe oz (axe de quantification) suivant $\mathbf{k} \wedge \mathbf{K}$, oy suivant $\mathbf{K}$, ox de telle sorte que $oxyz$ soit dextrorsum. La direction $\mathbf{\Omega}$ est rapportée au trièdre ainsi défini. On a alors $A_1^0 = 0$. Soient a_+ et a_- les valeurs absolues des coefficients A_1^1 et A_1^{-1} respectivement, 2φ leur différence de phase. Seules interviennent dans les expressions finales les grandeurs ξ et φ définies par

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2}\left[\frac{a_+}{a_-} + \frac{a_-}{a_+}\right]^{-1} \qquad (0 \leq \xi \leq 1), \\ e^{2i\varphi} &= \frac{A_1^1}{a_+}\,\frac{a_-}{A_1^{-1}}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Substituant dans (6), on trouve pour Φ (défini à un facteur près) l'expression :

$$\Phi(\theta, \mathbf{\Omega}) = 1 + \frac{T_2}{T_0}\left[\sqrt{\frac{2\pi}{5}}\, Y_2^0(\mathbf{\Omega}) + \sqrt{\frac{3\pi}{5}}\left(\xi\, e^{-2i\varphi}\, Y_2^2(\mathbf{\Omega}) + cc\right)\right], \tag{8}$$

avec

$$T_g = S_g \sum_{j = j_1 \pm \frac{1}{2}} (-)^{j_2 - j}\, W(j_2\, 1\, j_2\, 1;\, j\, g)\, |\alpha_{j_1}|^2 \qquad (g = 0, 2). \tag{9}$$

Sur (8), on voit facilement que la distribution angulaire admet pour plan de symétrie les faces

de l'invariance par rapport au groupe des rotations-réflexion. Le second cas d'isotropie, $l = 0$ est une conséquence de la théorie de « stripping » telle qu'elle est exposée dans [1] et dont la théorie de Butler est un cas particulier.

du trièdre (OXYZ) déduit de $(oxyz)$ par rotation d'angle φ autour de oz. Si l'on porte dans la direction $\mathbf{\Omega}$ la longueur $R = \Phi^{-\frac{1}{2}}$, le rayon vecteur ainsi construit décrit l'ellipsoïde d'équation :

$$aX^2 + bY^2 + cZ^2 = 1 \tag{10}$$

dans le système d'axes OXYZ. Les intensités du rayonnement suivant les directions principales de l'ellipsoïde sont proportionnelles aux coefficients a, b, c qui sont donnés par :

$$\left.\begin{aligned} a &= 1 + (3\xi - 1)t, \\ b &= 1 - (3\xi + 1)t, \\ c &= 1 + 2t, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

où

$$t = \frac{T_2}{T_0}\,\frac{\sqrt{2}}{4}. \tag{12}$$

On a d'ailleurs :

$$\frac{c - \frac{1}{2}(a+b)}{a+b+c} = t, \qquad \frac{a-b}{a+b+c} = 2t\xi. \tag{13}$$

En définitive, la distribution angulaire des rayons γ est complètement déterminée par la donnée des trois paramètres t, ξ, φ.

Le paramètre t mesure en quelque sorte l'anisotropie globale de la distribution [*cf.* éq. (13)]. Il ne dépend que de la nature du rayonnement (II), des spins mis en jeu et des largeurs $|\alpha_{j_1}|^2$ ou plutôt du rapport :

$$\rho = \frac{\left|\alpha_{j_1 + \frac{1}{2}, 1}\right|^2}{\left|\alpha_{j_1 + \frac{1}{2}, 1}\right|^2 + \left|\alpha_{j_1 - \frac{1}{2}, 1}\right|^2} \qquad (0 \leq \rho \leq 1).$$

Étant indépendant des A_l^m, il garde la même valeur quelle que soit la théorie du « stripping » que l'on considère. Notons qu'il ne dépend pas de l'angle de déflection θ ; ce fait peut se vérifier expérimentalement et constitue un test de la description de la réaction (dp) envisagée ici. Comme a, b, c, doivent être positifs quel que soit ξ compris entre 0 et 1, il est facile de déduire des équations (10) :

$$-\frac{1}{2} \leq t \leq \frac{1}{4}. \tag{14}$$

Lorsque l'on a affaire à un rayonnement multipolaire pur d'ordre 2^L, et si l'on connaît les spins mis en jeu j_1, j_2 et j_3, il est très facile d'obtenir t comme fonction de ρ à l'aide des tables de coefficients de Clebsch-Gordan et de Racah. Si de plus $j_1 = 0$ ou $|j_1 - j_2| = \frac{3}{2}$, t est indépendant de ρ et peut être calculé exactement. Puisque les grandes valeurs de $|t|$ sont liées aux grandes anisotropies, on peut ainsi prévoir les cas concrets où l'on peut escompter une expérimentation facile. Nous donnons dans le tableau I les valeurs de t obtenues pour six jeux de valeurs de j_1, j_2, j_3 et L.

TABLEAU I.

j_1	0	0	1	1	3	3
j_2	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
j_3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$
L	1	2	1	2	1	2
t	$\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{1-2\rho}{8}$	$\frac{2\rho-1}{8}$	$-\frac{1}{50}$	0

Contrairement à t, les paramètres ξ et φ varient avec l'angle de déflection θ, et leur valeur dépend de la théorie du « stripping » considérée. ξ mesure l'anisotropie dans le plan de diffusion [*cf.* éq. (13)]. Il est aussi directement relié à la polarisation des protons émergents (²) : il est facile de déduire de l'équation (3) de [2] que la polarisation est proportionnelle à $\sqrt{1-\xi^2}$. ξ varie entre 0 et 1. Lorsque $\xi = 1$ (polarisation nulle), ce qui est le cas de la théorie de Butler, l'émission des photons est symétrique de révolution autour de l'axe OY. Lorsque $\xi = 0$ (polarisation maximum des protons), elle est symétrique de révolution autour de l'axe $\mathbf{k} \wedge \mathbf{K}$. Nous avons calculé $\xi(\theta)$ pour toutes les formes $l = 1$ calculées dans [1]. Les figures 1 et 2 donnent les courbes $\xi(\theta)$ prévues par la théorie « potentielle » dans les trois cas déjà étudiés dans [2].

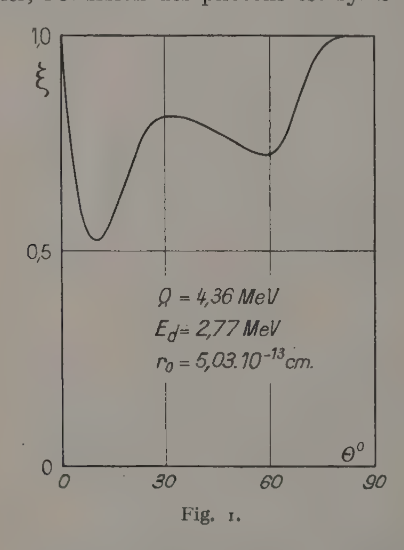


Fig. 1.

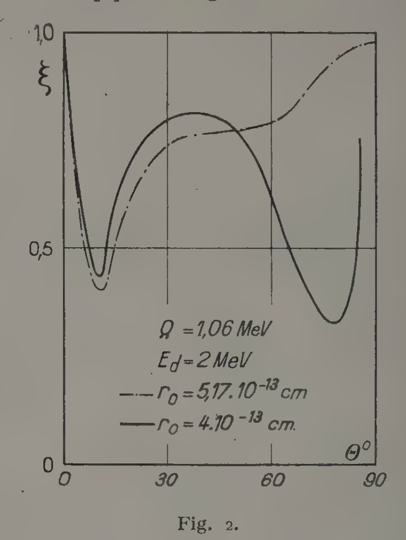


Fig. 2.

φ fixe la position des axes de symétrie de la distribution dans le plan de diffusion. Il doit être comparé à l'angle φ_0 entre $\mathbf{K}$ et $\mathbf{q}$ qui fixe leur position dans la théorie de Butler. Nous avons également calculé $\varphi(\theta)$ et $\varphi_0(\theta)$ dans les trois cas particuliers cités plus haut. La différence $\varphi - \varphi_0$ obtenue atteint couramment 20 à 30° dans l'un ou l'autre sens.

En conclusion, l'étude des corrélations angulaires $(dp\gamma)$ et notamment, dans le cas $l = 1$, la détermination expérimentale des trois paramètres t, ξ et φ en fonction de l'angle de déflection, constituent un moyen d'investigation particulièrement sensible du mécanisme du « stripping ».

(²) Le lien entre les deux phénomènes avait déjà été noté par NEWNS, *Proc. Phys. Soc.*, 1953, B **66**, 477.

Manuscrit reçu le 7 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HOROWITZ J. et MESSIAH A. M. L. — Sur les réactions (*dp*) et (*dn*). *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 695. Nous conservons ici les notations de cet article.

[2] HOROWITZ J. et MESSIAH A. M. L. — De la polarisation dans les réactions (*dp*) et (*dn*). *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 731.

[3] BIEDENHARN L. C. et ROSE M. E. — *Rev. Mod. Physics*, 1953.

EFFET MAXWELL DANS LES SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES : COMPORTEMENT DE L'ANGLE D'EXTINCTION AUX GRADIENTS DE VITESSE TRÈS ÉLEVÉS.

Par Roger CERF,
Centre d'Études de Physique macromoléculaire, Strasbourg.

Sommaire. — On présente une théorie montrant que dans une solution de macromolécules déformables l'angle d'extinction χ tend vers une limite χ_0 différente de zéro lorsque le gradient de vitesse G augmente indéfiniment. Le calcul est développé pour une solution de sphères élastiques. On admet que la particule présente simultanément une anisotropie statique liée à la déformation et une anisotropie dynamique liée à la vitesse de déformation. On obtient une relation simple entre l'angle limite χ_0 et la viscosité interne de la particule. Les valeurs ainsi calculées de χ_0 concordent de façon satisfaisante avec les résultats de mesures de Zvetkov et Frisman pour quatre polyisobutylènes et de Zvetkov et Petrova pour un polyméthacrylate de méthyle.

Si l'on admet *a priori* la validité de la théorie pour un échantillon à étudier, il est possible de déterminer les deux coefficients mécaniques μ (élasticité) et η_i (viscosité interne) à partir de mesures effectuées dans un seul solvant. La théorie conduit aussi à des possibilités nouvelles pour distinguer entre un bâtonnet rigide et une pelote.

1. **Introduction.** — Une solution de macromolécules soumise à un écoulement à gradient de vitesse constant devient, comme on sait, biréfringente, et ses lignes neutres font un angle $\chi = 45^o$ avec la direction de l'écoulement lorsque le gradient de vitesse G est faible. On sait que pour les valeurs croissantes de G l'angle d'extinction χ diminue, mais son comportement asymptotique pour les valeurs élevées de G est encore mal connu. Pour une solution de particules rigides la théorie de l'orientation [1] prévoit que l'angle χ tend vers zéro lorsque G devient très grand. Il doit en être de même pour une solution de macromolécules en chaînes, selon la théorie de Hermans-Kuhn [2], fondée sur le modèle de la haltère élastique. L'expérience, par contre, ainsi que l'avaient déjà souligné Haller [3] ainsi que Sadron [4], fournit en général pour une solution de molécules en chaînes un angle limite χ_0 différent de zéro.

Une explication possible de ce phénomène a été suggérée par Sadron [5] en 1938. En étudiant du point de vue théorique comme du point de vue expérimental le comportement de solutions polydispersées, cet auteur a montré que la courbe $\chi(G)$ pouvait affecter les formes les plus diverses; en particulier cette courbe peut présenter un minimum très plat et, par suite, donner l'impression d'avoir une asymptote avec χ_0 différent de zéro. Il serait surprenant toutefois que la polydispersité fournisse cette apparence de façon systématique. De sorte que si l'explication de Sadron peut être la bonne dans certains cas particuliers, il paraît néanmoins nécessaire de rechercher une autre interprétation de ce phénomène. D'ailleurs selon Foster [6] l'existence d'un angle χ_0 différent de zéro a été constatée pour des solutions possédant une distribution de masses particulièrement serrée, auxquelles l'explication précédente ne semble pas pouvoir s'appliquer.

Pour des molécules déformables, une autre explication a été en fait présentée sous forme qualitative il y a plus de 20 ans (Haller [3]). On admet en général qu'aux valeurs très élevées de G la molécule, allongée sous l'effet des tensions hydrodynamiques, est couchée parallèlement à la direction de l'écoulement. Mais il est probable que les axes optiques de la particule déformée ne coïncident pas avec les axes géométriques, la molécule étant le siège d'une sorte d'écoulement interne. On conçoit ainsi que l'angle χ tende vers une limite différente de zéro lorsque G augmente indéfiniment.

On se propose ici d'étudier le phénomène du point de vue théorique en assimilant la molécule a une sphère élastique. Les résultats du calcul seront comparés à des mesures concernant des solutions de macromolécules en chaînes. La molécule sera considérée comme présentant deux anisotropies superposées, une *anisotropie statique*, due au fait que la particule est le siège d'une déformation, et une *anisotropie dynamique*, due au fait que la particule est le siège d'une vitesse de déformation. Notre hypothèse fondamentale est que la particule se comporte à l'égard de l'anisotropie dynamique comme un liquide pur à l'égard de la biréfringence dynamique, c'est-à-dire que les directions privilégiées sont orientées à 45° de la direction du gradient de vitesse, et que l'anisotropie dynamique est proportionnelle à ce gradient.

2. **Comportement de la particule pour les gradients de vitesse élevés.** — Rappelons tout d'abord quelques faits expérimentaux qui doivent nous guider dans le calcul.

Nous avons admis qu'une macromolécule en chaîne, en l'absence de forces extérieures est assimilable à une sphère élastique; dans la solution en écoulement, elle doit affecter par conséquent une forme approximativement ellipsoïdale. On peut se demander comment se comporte le grand axe de cette particule pour les valeurs élevées de G. Est-il parallèle à la direction de l'écoulement ou fait-il un certain angle limite avec cette direction ? Les expériences de G. I. Taylor [7] montrant que le grand axe d'une goutte liquide en suspension dans un autre liquide est parallèle à la direction de l'écoulement pour les valeurs élevées de G, suggèrent fortement que le grand axe de notre particule ne peut faire à la limite qu'un angle nul avec la direction de l'écoulement, ce que nous admettrons.

On peut se demander ensuite s'il est nécessaire que la particule soit très allongée pour que son grand axe fasse un angle très petit avec la direction de l'écoulement. L'expérience montre que la biréfringence Δn d'une solution de macromolécules continue de croître alors que l'angle d'extinction χ coïncide pratiquement avec sa limite χ_0 pour G très élevé. Il en résulte que la particule est déjà pratiquement couchée parallèlement à la direction de l'écoulement pour des allongements relativement faibles.

Cet allongement continue ensuite de croître lorsque G s'accroît, même s'il doit finir par atteindre une valeur limite comme dans le cas d'une goutte.

Il ne sera donc pas nécessaire d'étudier le comportement asymptotique d'une sphère élastique pour des gradients de vitesse infinis, ce qui pourrait conduire à des difficultés sérieuses. Il suffira de considérer une particule d'allongement relativement faible, ce qui permettra de l'assimiler à un ellipsoïde, couchée parallèlement à la direction de l'écoulement, et de se demander quelle est dans ces conditions la forme de l'écoulement interne. L'approximation de Stokes pour les équations hydrodynamiques sera suffisante.

Il est bon d'ailleurs pour mettre le problème en équation de considérer, au lieu de l'écoulement à gradient constant, l'écoulement le plus général à rotations et dilatations à coefficients constants, qui peut s'écrire, en reprenant des notations antérieures [8].

$$\left.\begin{aligned} u_i^0 &= \sum_{r=1}^{3} a_{ir} x_r + \xi_j x_k - \xi_k x_j, \\ a_{ir} &= a_{ri}, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Appelant comme précédemment x'_i les axes fixes et x_i les axes coïncidant, parallèles aux directions principales de déformation, nous écrirons les conditions aux limites pour les vitesses à la surface de la particule sous la forme suivante :

$$\left.\begin{aligned} u_{0i} &= \sum_{r=1}^{3} V_{ir} x_r + \omega_j x_k - \omega_k x_j, \\ V_{jk} &= V_{kj}. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Les ω_i sont les rotations instantanées de l'ellipsoïde autour de ses axes. Les V_{ir} sont les composantes du tenseur des vitesses de déformation.

On cherchera une solution des équations de Stokes se réduisant à l'écoulement (1) à l'infini et satisfaisant aux conditions (2) à la surface de la particule. On constate que la solution donnée par Jeffery [9] pour le mouvement d'une ellipsoïde rigide dans l'écoulement (1) satisfait à ces conditions, pourvu que l'on remplace dans l'expression de la solution de Jeffery chacun des a_{ir} par $a_{ir} - V_{ir}$. Il en résulte immédiatement que la propriété de constance du tenseur des efforts dans la particule élastique, que j'avais démontrée pour les faibles valeur de G [8], est en fait valable pour des valeurs plus élevées de G, aussi longtemps que la particule peut être considérée comme ellipsoïdale. Par suite, le tenseur des déformations et celui des vitesses de déformations jouissent de la même propriété.

Notons que les équations (2) jointes à la propriété de constance du tenseur des vitesses de déformation montrent qu'il existe dans la molécule des écoulements à gradient de vitesse constant caractérisés par les coefficients V_{jk}.

Exprimons à présent les conditions d'équilibre de la matière élastique. Il nous suffira d'écrire ces conditions pour la composante non diagonale 13 du tenseur des efforts élastiques (F_{ij}). On a :

$$F_{13} = \eta_i (V_{13} + V_{31}) = 2 \eta_i V_{13} \qquad (3)$$

ou encore, en se servant de résultats antérieurs [8] :

$$\frac{2 \eta_0 (a_{13} - V_{13})}{\alpha'_2 a_1 a_2 a_3 (a_1^2 + a_3^2)} = \eta_i V_{13}, \qquad (4)$$

avec

$$\alpha'_2 = \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{(a_1^2 + \lambda)^{\frac{3}{2}} (a_3^2 + \lambda)^{\frac{3}{2}} (a_2^2 + \lambda)^{\frac{1}{2}}}, \qquad (5)$$

les a_i étant les demi-axes de la particule ellipsoïdale. Deux des axes principaux de la particule se trouvent dans le plan de l'écoulement $x'_1 x'_3$. Ils sont ici désignés par les indices 1 et 3.

On particularisera maintenant le problème au cas d'un écoulement à gradient de vitesse constant. Le grand axe de la particule étant parallèle à la direction de l'écoulement, on a simplement

$$a_{13} = -\frac{1}{2} G. \qquad (6)$$

On peut calculer la quantité

$$D = \alpha'_2 a_1 a_2 a_3 (a_1^2 + a_3^2) \qquad (7)$$

qui figure au dénominateur de F_{13}, d'abord en supposant que la particule s'écarte peu de la forme sphérique. On trouve alors

$$D = \frac{4}{5} \qquad (8)$$

et, par suite,

$$V_{13} = -\frac{G\eta_0}{2\eta_0 + 0,8\eta_i}. \qquad (9)$$

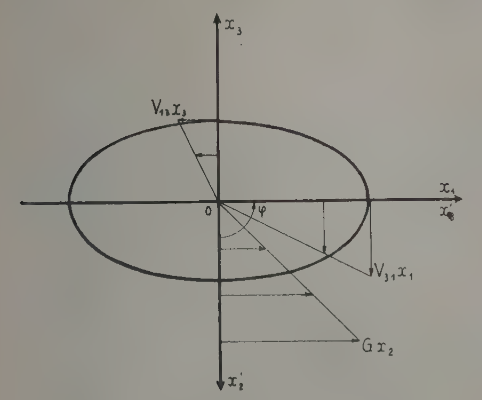


Fig. 1. — Disposition de la particule aux gradients de vitesse très élevés.

Pour analyser les variations de V_{13} lorsque la particule s'écarte de la forme sphérique, on peut ensuite calculer D comme si la particule était un ellipsoïde de révolution de grand allongement. On trouve alors

$$D = 1 \qquad (10)$$

et, par suite,

$$V_{13} = -\frac{G\eta_0}{2\eta_0 + \eta_i}, \qquad (11)$$

de sorte que cette expression du gradient interne ne diffère pratiquement pas de la précédente.

La disposition relative de l'écoulement fixe et des écoulements internes à gradient de vitesse constant est indiquée sur la figure 1.

La connaissance du gradient interne V_{13}, que l'on utilisera sous la forme (11), va nous permettre de calculer l'anisotropie dynamique de la particule pour les valeurs élevées de G.

3. Position des lignes neutres aux gradients de vitesse élevés. — On suppose que la solution est infiniment diluée et que les molécules sont toutes identiques entre elles. On néglige l'influence des fluctuations browniennes. On commencera par étudier séparément l'effet des deux types d'anisotropie, statique et dynamique, dont l'existence a été postulée ci-dessus; puis on calculera l'effet résultant.

a. Biréfringence statique. — L'anisotropie statique des molécules provoquée par leur déformation dans le champ hydrodynamique, entraîne une biréfringence statique de la solution. Si la biréfringence statique existait seule, les lignes neutres de la solution seraient respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de l'écoulement pour les valeurs élevées de G, puisqu'il en est ainsi des axes principaux de déformation de toutes les particules. Il est inutile ici de décomposer l'anisotropie moléculaire statique en anisotropie propre et anisotropie de forme (*cf.* Peterlin et Stuart [1]); on appellera $(\Delta n)_S$ la biréfringence statique de la solution et l'on écrira simplement,

$$(\Delta n)_S = c_V G P_S, \qquad (12)$$

où c_V représente la concentration en volume de la solution. Lorsque $(\Delta n)_S$ est proportionnel à G, P_S est une constante; sinon c'est une fonction de G.

b. Biréfringence dynamique. — D'après notre hypothèse fondamentale chacun des écoulements à gradient de vitesse constant V_{13} et V_{31} engendre

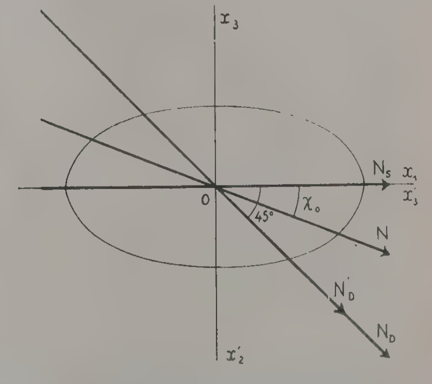


Fig. 2. — Disposition des lignes neutres aux gradients de vitesse très élevés.

une anisotropie dynamique des particules et, par suite, une biréfringence dynamique de la solution. Si la biréfringence dynamique existait seule, les lignes neutres feraient un angle de 45° avec la direction de l'écoulement fixe. Sur la figure 2 on a représenté l'axe principal de plus grand indice pour la biréfringence statique (N_S) et pour chacune des biréfringences dynamiques (N_D et N_D'), dans l'hypothèse où toutes ces biréfringences sont positives.

Considérons un liquide pur ayant même biréfringence dynamique que la particule (1) et posons

$$(\Delta n)_L = G P_L. \qquad (13)$$

(1) Puisqu'on assimile la particule à un milieu continu, on peut parler de sa biréfringence dynamique aussi bien que de son anisotropie dynamique.

La biréfringence dynamique de la solution est alors donnée, en valeur absolue, par la formule suivante :

$$(\Delta n)_D = 2 c_V P_L |V_{13}| = c_V G P_L \frac{2\eta_0}{2\eta_0 + \eta_i}. \qquad (14)$$

c. Superposition des biréfringences statique et dynamique. — Décrivons à présent les propriétés de la solution en écoulement obtenues par superposition de la biréfringence statique et de la biréfringence

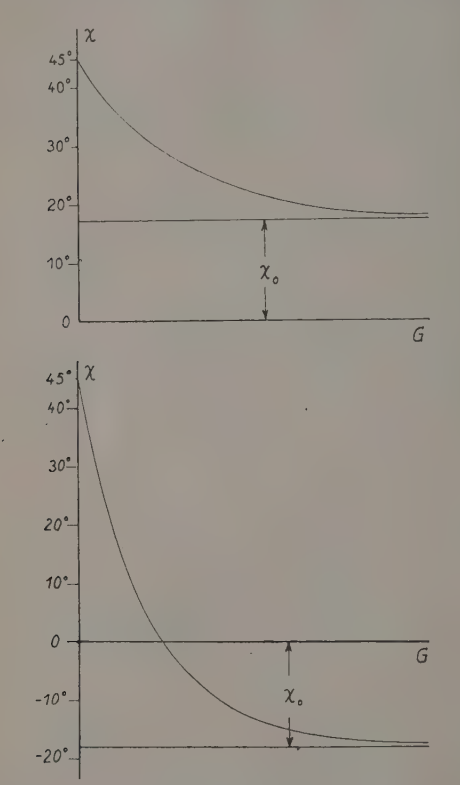


Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Disposition de l'asymptote à la courbe $\chi(G)$, lorsque les anisotropies statique et dynamique sont : *a*. de même signe; *b*. de signe contraire.

dynamique. On appelle χ l'angle que fait la ligne neutre de plus grand indice (N) avec la direction de l'écoulement (x'_3), et Δn la biréfringence de la solution. On a pour les valeurs élevées de G

$$\mathrm{tg}\, 2\chi = \frac{(\Delta n)_D}{(\Delta n)_S}, \qquad (15)$$

$$(\Delta n)^2 = (\Delta n)_S^2 + (\Delta n)_D^2. \qquad (16)$$

Par analogie avec l'équation (12) on posera

$$\Delta n = c_V G P. \qquad (17)$$

On voit d'après (16) que si la biréfringence $(\Delta n)_S$ est proportionnelle à G pour les valeurs élevées de G, il en va de même de Δn; P_S ainsi que P sont alors des constantes; dans ces conditions la courbe $\chi(G)$ possède une asymptote horizontale avec un angle limite χ_0 différent de zéro si P_L est différent de zéro [éq. (15)]. En éliminant $\Delta(n)_S$ entre les équations (15) et (16) on a simplement [10] :

$$\sin 2\chi_0 = \frac{P_L}{P} \frac{2\eta_0}{2\eta_0 + \eta_i}. \qquad (18)$$

Selon que la biréfringence statique et la biréfringence dynamique sont de même signe ou de signe contraire, les courbes affectent les formes représentées sur la figures 3 *a* et 3 *b* respectivement.

Cette théorie peut être appliquée à des molécules en chaînes si elles sont suffisamment souples et compactes pour qu'on puisse les représenter par une sphère élastique. Il nous paraît probable que l'on observera généralement pour ces molécules des biréfringences statique et dynamique de même signe.

Remarque. — L'existence éventuelle d'une anisotropie dynamique ne modifie pas nos résultats antérieurs [8] relatifs à la pente initiale (pour $G = 0$) de la courbe $\chi(G)$. En effet pour les petites valeurs de G les composantes du tenseur des déformations sont du premier ordre en G, tandis que les composantes du tenseur des vitesses de déformation sont du deuxième ordre en G, et conduisent par conséquent à une biréfringence dynamique négligeable.

4. **Confrontations avec l'expérience.** — L'expression de l'angle χ_0 sous la forme (18) est d'un emploi commode lorsqu'on veut appliquer la théorie aux solutions de macromolécules en chaîne, car le rapport $\frac{P_L}{P}$ peut être déterminé directement par l'expérience. On commencera par déterminer la concentration massique moyenne c^*, ou éventuellement la concentration en volume moyenne c_V^*, à l'intérieur d'*une molécule isolée*. La masse moléculaire M étant supposée connue, la détermination de c^* se ramène à celle du rayon de la particule. On peut aussi déterminer directement c^* par des mesures de viscosité intrinsèque [11]. Il est évident que les propriétés d'un milieu continu équivalent à la molécule en chaîne ne doivent pas être sans présenter certaines analogies, mais aussi certaines différences avec celles d'une solution des mêmes macromolécules à la concentration c^*. Il est à prévoir que les analogies se présenteront aux faibles gradients de vitesse, et les dissemblances aux gradients de vitesse élevés. Ainsi, aux faibles gradients de vitesse une solution de macromolécules présente-t-elle les mêmes caractères dynamo-optiques que ceux d'un liquide pur. En particulier les lignes neutres font un angle de 45° avec la direction de l'écoulement. Nous admettrons que le coefficient P_L défini par l'équation (13) peut être déduit directement de la

mesure de Δn, aux *faibles gradients de vitesse*, pour la solution de concentration c^*.

Il arrive assez fréquemment pour une solution de macromolécules en chaînes que la biréfringence Δn soit proportionnelle à G pour toutes les valeurs de G. Dans ce cas on tracera la courbe $\mathcal{C}$ donnant le rapport $\frac{\Delta n}{G} = c_V P$ en fonction de la concentration massique c (*fig.* 4 *a*). On déterminera par une méthode convenable la tangente initiale OT à cette courbe. Soit A le point de l'axe des concentrations d'asbcisse $c = c^*$. Le segment AB (*fig.* 4 *a*) est égal à P_L. Le segment AC est égal à $c_V P$, mais pour $c = c^*$, $c_V = 1$. Donc le rapport $\frac{AB}{AC}$ mesure directement la quantité $\frac{P_L}{P}$. Lorsque la courbe $\Delta n(G)$ n'est pas une droite il faut modifier quelque peu la façon de procéder. La figure 4 *b*, relative à ce cas, comporte deux courbes $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$. La première représente les valeurs de $\frac{\Delta n}{G}$ pour G très petit, la seconde les valeurs de $\frac{\Delta n}{G}$ pour G très grand. En désignant par OT′ la tangente initiale à la courbe $\mathcal{C}'$ le rapport $\frac{P_L}{P}$ est égal cette fois à $\frac{AB}{AC'}$.

Pour vérifier l'applicabilité de la théorie on peut admettre maintenant que la viscosité interne de la particule est identique à celle d'une solution de concentration c^* soumise à un écoulement de faible gradient de vitesse. On peut alors calculer la valeur de χ_0 à l'aide de la formule (18) et comparer cette valeur calculée à la valeur expérimentale.

Il existe peu de publications contenant toutes les données expérimentales nécessaires pour effectuer un tel contrôle. La vérification est possible sur les données de Zvetkov et Frisman [11] qui ont étudié quatre échantillons de polyisobutylène de masse moléculaire comprise entre 28 790 et 132 000. Les colonnes 2, 3 et 6 du tableau I reproduisent simplement les données de Zvetkov et Frisman. Les valeurs de c_V^* portées dans la colonne 3 sont obtenues à l'aide de mesures de viscosité spécifique, en supposant la molécule imperméable au solvant. Les colonnes 4 et 5 donnent respectivement les valeurs de η_i et les valeurs théoriques de χ_0 obtenues comme il vient d'être dit. L'écart entre les valeurs calculées et mesurées de χ_0 n'excède jamais 15 pour 100 en valeur relative.

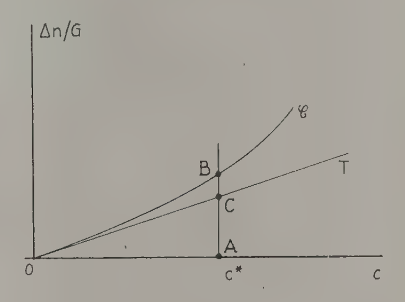
TABLEAU I.

Contrôle de l'équation (18) *pour une série de polyisobutylènes.*

Désignation de l'échantillon.	M.	$c_V^*.10^{-2}$.	η_i.	χ_0 calculé.	χ_0 mesuré.
Milled Oppanol..	28 700	1,58	0,058	14°	13° 50′
» Vystanex.	32 000	1,38	0,035	7° 10′	7° 38′
Vystanex.......	47 000	1	0,033	7° 50′	6° 51′
Oppanol........	132 000	0,34	0,06	2° 15′	1° 57′

J'ai pu effectuer le même contrôle pour un polyméthacrylate de méthyle de masse moléculaire $M = 61\,400$ étudié par Zvetkov et Petrova [12]. La valeur mesurée de χ_0 n'est pas indiquée dans ce Mémoire. Je l'ai déduite des résultats de mesures en utilisant une équation empirique proposée par Zvetkov et Frisman [11] (et employée par ces auteurs pour déterminer les valeurs mesurées de χ_0 portées dans le tableau I). Cette équation s'écrit :

$$\operatorname{tg} 2\chi - \operatorname{tg} 2\chi_0 = \frac{6kT}{G\eta_i w}, \tag{19}$$



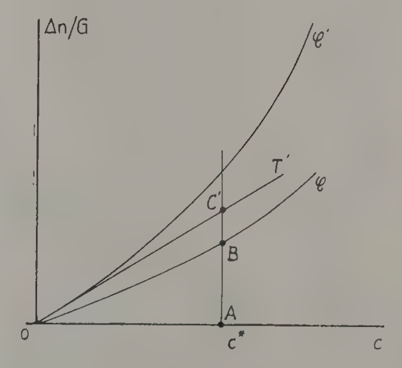


Fig. 4 *a* et 4 *b*. — Détermination expérimentale du rapport $\frac{P_L}{P}$; *a*. la courbe $\Delta n(G)$ est une droite; *b*. elle présente une certaine courbure.

où w est un coefficient. Dans le cas actuel, l'erreur relative sur χ_0 est sans doute inférieure à 5 pour 100. Le tableau II montre que les valeurs calculée et mesurée de χ_0 diffèrent à nouveau d'environ 15 pour 100.

TABLEAU II.

Contrôle de l'équation (18) *pour un polyméthacrylate de méthyle.*

M.	$c_V^*.10^{-2}$.	η_i.	χ_0 calculé	χ_0 mesuré
61 400	0,455	0,026	7° 20′	8° 37′

5. **Discussion.** — La valeur expérimentale de χ_0, telle qu'on la déduit des mesures à l'aide de l'équation (19), ne semble pas être entachée d'une erreur

supérieure à 10 pour 100 en valeur relative dans les cas défavorables. Les résultats de mesures peuvent être entachés de leur côté d'erreurs plus considérables, divers phénomènes perturbateurs se présentant aux gradients de vitesse élevés. L'échauffement de la solution [13], en particulier, peut entraîner des réflexions parasites. Mais l'aspect des courbes expérimentales suggère que cet effet perturbateur n'est pas intervenu dans les mesures. D'autre part, en modifiant la viscosité de la solution, l'échauffement peut, même en l'absence de réflexions parasites, altérer la forme de la courbe $\chi(G)$ aux gradients de vitesse très élevés. Il semble toutefois, d'après la formule (18), que l'angle limite χ_0 soit peu sensible aux variations de température, puisque P est proportionnel à η_0 tandis que P_L est sensiblement proportionnel à η_i, terme prépondérant du facteur $2\eta_0 + \eta_i$.

Ainsi les valeurs expérimentales de χ_0 semblent présenter des garanties sérieuses. On n'oubliera pas maintenant que les échantillons étudiés sont imparfaitement fractionnés. Il en résulte que toutes les quantités mesurées sont des moyennes, et l'on ignore comment le résidu de polydispersité affecte les diverses moyennes.

Ces réserves étant faites, il n'en reste pas moins qu'il existe entre les valeurs mesurées et calculées de χ_0 un accord satisfaisant, presque quantitatif, accord qui peut paraître surprenant à première vue. Il est difficile, en effet, si l'on applique la théorie de la sphère élastique à des macromolécules en chaînes, d'espérer mieux qu'un accord qualitatif [14], tout au moins lorsque les masses moléculaires sont comme ici relativement faibles, et les solvants peu visqueux (dans les mesures citées ci-dessus la viscosité du solvant est 0,007). Il y a pour cela principalement deux raisons : premièrement, si l'on utilise la sphère élastique comme modèle de molécule en chaîne on sous-estime vraisemblablement l'influence des fluctuations de forme de la molécule; deuxièmement, on considère la molécule comme imperméable au solvant, ce qui est sans doute une approximation un peu osée.

Comment peut-on s'expliquer dans ces conditions l'accord quantitatif enregistré ci-dessus dans le domaine des gradients de vitesse élevés ?

On remarquera d'abord qu'aux gradients de vitesse élevés la déformation de la molécule par le champ hydrodynamique est importante. On conçoit que les fluctuations de forme de la molécule, bien que jouant un rôle considérable pour les faibles valeurs de G, lorsque la particule est presque sphérique, aient une importance moindre ici.

D'autre part, si les molécules sont partiellement perméables au solvant, les valeurs de c_V^* utilisées ci-dessus au paragraphe 4 doivent être erronées. Mais il se trouve que la valeur calculée de χ_0 est peu sensible au choix du paramètre auxiliaire que constitue la concentration c_V^*. Une erreur de 100 pour 100 sur la valeur de c_V^* n'entraînerait qu'une erreur de l'ordre de 10 pour 100 sur la valeur calculée de χ_0 pour Milled Oppanol et pour Milled Vystanex.

Il est donc permis de penser que la concordance observée n'est pas illusoire.

6. **Applications**. — Si l'on admet la validité de la théorie pour un échantillon donné, la formule (18) permet de déterminer la viscosité interne de la particule. Il suffit pour cela, ayant mesuré l'angle limite χ_0 de déterminer le rapport $\frac{P_L}{P}$ à partir de mesures de biréfringence d'écoulement, comme il a été dit au paragraphe précédent.

On se rappelle que pour déterminer les deux coefficients mécaniques μ (module de cisaillement) et η_i (viscosité interne) caractérisant la sphère élastique, il fallait jusqu'ici mesurer la pente initiale $(\operatorname{tg}\alpha)_0$ de la courbe $\chi(G)$ pour des solvants de viscosité différente. On peut à présent déterminer ces deux coefficients à partir d'expériences effectuées dans un seul solvant, en mesurant les deux quantités $(\operatorname{tg}\alpha)_0$ et χ_0. Il s'agit là d'un progrès très appréciable. D'une part, la détermination de μ et de η_i pourra se faire beaucoup plus rapidement. D'autre part, il sera possible d'étudier les modifications que subissent ces coefficients lorsqu'on fait varier la température.

Il ne faudra jamais perdre de vue en appliquant cette méthode qu'une polydispersité éventuelle de la solution peut affecter de façon très sensible le comportement de l'angle χ aux gradients de vitesse élevés.

Il sera peut-être intéressant d'effectuer des études analogues pour des molécules de structure inconnue, dont on ignore si ce sont des bâtonnets rigides ou des pelotes. Une concordance entre les valeurs mesurée et calculée de χ_0, analogue à celle qui vient d'être enregistrée, constituerait un argument sérieux en faveur de l'hypothèse de la pelote. Il s'agit là d'un test peut-être moins probant que mon précédent critère [15] [mesures de $(\operatorname{tg}\alpha)_0$ pour des solvants de viscosité différente], parce que la polydispersité peut affecter les valeurs de χ_0, mais néanmoins d'un emploi moins laborieux.

7. **Conclusions**. — La théorie qui vient d'être présentée est la seule à l'heure actuelle à fournir une explication d'un phénomène connu depuis bien longtemps : le fait qu'aux gradients de vitesse élevés l'angle d'extinction pour une solution de macromolécules en chaînes tend vers une limite χ_0 différente de zéro. La théorie enregistre sur l'exemple des polyisobutylènes un succès certain, qui vient confirmer la valeur de la sphère élastique comme modèle de molécule en chaîne. Grâce à la relation

qu'elle établit entre l'angle limite et la viscosité interne de la particule. La théorie doit conduire à une exploitation plus efficace des mesures de biréfringence d'écoulement. Elle fournit enfin des possibilités nouvelles pour distinguer entre un bâtonnet rigide et une pelote.

Manuscrit reçu le 28 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Boeder P. — *Z. Physik*, 1932, **75**, 258.
Peterlin A. et Stuart H. A. — *Z. Physik*, 1939, **112**, 1.

[2] Hermans J. J. — *Physica*, 1943, **10**, 777.
Kuhn W. et Kuhn H. — *Helv. Chim. Acta*, 1943, **26**, [illegible]; [illegible], **29**, [illegible].

[3] Haller W. — *Kolloid. Z.*, 1932, **61**, 26.

[4] Sadron C. — *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Tech.*, [illegible], **3**, [illegible].

[5] Sadron C. — *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 381.
Sadron C. et Mosimann H. — *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 384.

[6] Foster J. F. — Communication personnelle.

[7] Taylor G. I. — *Proc. Roy. Soc.*, [illegible], A **140**, [illegible].

[8] Cerf R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1352; *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 59 et 85.

[9] Jeffery G. B. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **102**, 161.

[10] Cerf R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 652.

[11] Zvetkov W. et Frisman E. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1945, **20**, 61.

[12] Zvetkov W. et Petrova A. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1949, **23**, [illegible].

[13] Björnstahl Y. — *Z. Physik*, 1942, **119**, [illegible].

[14] Cerf R. — *J. Polymer. Sc.*, 1954, **12**, 35.

[15] Cerf R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 81.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 151.

SUR L'ACTIVATION DES CATHODES THERMIONIQUES A LA THORINE ET A LA ZIRCONE.

Par Guy MESNARD,
Institut de Physique générale de l'Université de Lyon.

Sommaire. — On cite quelques expériences permettant de préciser l'origine de l'activation thermique des cathodes. Des mesures faites en déposant l'oxyde sur divers supports semblent traduire une influence réductrice de celui-ci. Mais des essais effectués avec interposition d'une autre substance mettent en évidence le rôle important de la dissociation.

Introduction. — Dans une précédente publication [1], nous avons indiqué les propriétés thermioniques de couches de thorine sur un fil de tungstène. Nous avons mis en évidence d'importants effets d'activation (amélioration de l'émission) lorsque la cathode est traitée à haute température. Nous avons admis que cela résultait de l'apparition d'atomes de thorium au sein de la thorine (l'expression « atomes de thorium » traduit l'existence d'un excès de thorium; cela peut provenir par exemple de la présence d'électrons occupant dans le réseau cristallin des positions normalement occupées par des ions oxygène). Mais l'origine exacte de l'activation n'a pas été précisée : le problème essentiel est de savoir si le support a ou non un rôle dans l'activation.

Il serait facile de conclure si l'on pouvait utiliser des cathodes sans support métallique. Mais leur réalisation est délicate si l'on veut pouvoir les porter à très haute température; Wright a cependant réussi à étudier de telles cathodes [2] et il a trouvé des émissions thermioniques du même ordre que pour les cathodes habituelles. L'influence de l'épaisseur du revêtement est également instructive pour un fil support bien déterminé, mais elle ne permet pas de conclure nettement car, lorsque l'épaisseur n'est plus très faible, il existe une incertitude sur la température de la surface émissive [1]. Nous allons donner des résultats susceptibles de nous renseigner plus sûrement; nous envisagerons successivement des cathodes réalisées avec divers supports et des cathodes à revêtements complexes. Nous étudierons non seulement les cathodes à la thorine, mais aussi les cathodes à la zircone; celles-ci ont des propriétés analogues à celles des cathodes à la thorine, l'émission ne pouvant toutefois atteindre des valeurs aussi élevées [3]. Auparavant nous allons développer quelques considérations générales résultant d'observations déjà faites sur les cathodes à oxydes ordinaires.

Considérations générales. — L'activation purement thermique peut être due à une réduction de l'oxyde par le support ou à une dissociation de l'oxyde avec départ d'oxygène (on peut, d'autre part, activer par le passage du courant thermionique, par un bombardement électronique ou ionique de la cathode, par l'action d'une vapeur réductrice).

De nombreux essais ont été effectués avec divers supports pour les cathodes à oxydes ordinaires afin de guider précisément le choix du support; si le nickel est presque toujours utilisé pratiquement, on admet que les impuretés qu'il contient, et qui souvent sont ajoutées systématiquement, ont un grand rôle par leur action réductrice; d'une façon générale on admet que c'est l'action réductrice du support qui permet l'activation thermique de ces cathodes. On a calculé en effet que la pression de dissociation des oxydes alcalinoterreux aux températures de fonctionnement des cathodes est considérablement plus faible que celle qui peut exister dans le tube électronique. Pour la thorine et la zircone, les températures de fonctionnement et surtout de traitement sont nettement plus élevées de sorte que nous considérons comme possible la dissociation (par exemple sous la forme d'une évaporation d'oxygène, chaque atome laissant à sa place deux électrons à la place qu'il occupait dans le réseau à l'état d'ion); le peu de précision des mesures de dissociation faites sur la thorine et la zircone ne nous permet pas malheureusement d'être guidé à cet égard; le degré de vide doit alors avoir une influence.

L'émission des cathodes à oxydes ordinaires n'est toutefois pas toujours améliorée lorsque les propriétés réductrices du support s'accentuent [4]. S'il en est bien ainsi en gros pour l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cuivre, ce n'est plus le cas pour le tungstène, le molybdène, le tantale, le zirconium, le chrome. Cela s'explique par la considération des composés résultant de la réduction (oxydes métalliques notamment) à l'interface entre le support et le revêtement; si la pression de dissociation ou la pression de vapeur des produits interfaciaux à la température de fonctionnement est supérieure à la pression existant dans le tube (de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure), ceux-ci se décomposent dès leur formation ou s'évaporent sans laisser, par suite, de composé interfacial (c'est le premier cas); si les pressions de dissociation et de vapeur de ces corps sont inférieures à la pression existant dans le tube, ils subsistent à l'interface, empêchant la réduction de se poursuivre efficacement (c'est le deuxième cas); par exemple avec le tungstène il se formerait WO_2. Pour la thorine et la zircone une telle couche interfaciale (de WO_2 par exemple) est aussi à considérer dans la mesure où le support agit; nous ne pensons pas toutefois qu'une telle couche puisse subsister lors des traitements assez poussés subis par les cathodes, et les phénomènes seraient ainsi plus simples que pour les cathodes à oxydes ordinaires.

Expériences avec divers supports. — Le choix du support est limité, car il doit être suffisamment réfractaire pour permettre l'activation, qui ne commence à devenir nette que vers 1900-2 000° K. Outre le tungstène, nous avons utilisé les autres métaux réfractaires usuels : molybdène, tantale. Nous avons, d'autre part, employé le platine, qui est beaucoup moins réfractaire. Le fil métallique était recouvert de thorine ou de zircone par électrophorèse; la cathode ainsi obtenue était montée dans un tube expérimental qui comportait en outre une anode. Après pompage et scellement du tube, l'émission thermionique a été mesurée à une température repère relativement basse, en fonction des traitements thermiques successifs subis, par températures croissantes, par la cathode; nous donnerons l'émission de saturation obtenue, rapportée à une même surface émissive pour les diverses cathodes. Nous avons toujours évité l'activation par le passage du courant en ne faisant passer celui-ci que le temps strictement nécessaire aux mesures et, pour éviter

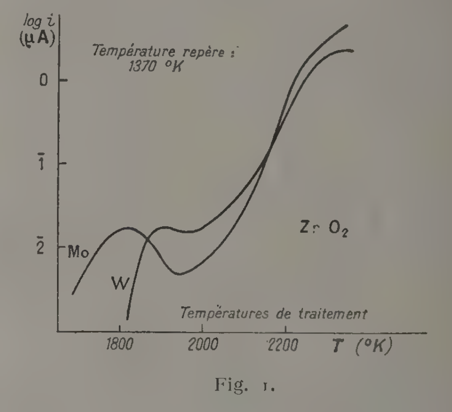


Fig. 1.

toute erreur, nous n'avons pas laissé à la cathode le temps d'évoluer en dehors des traitements.

Nous résumerons d'abord les résultats comparés obtenus avec le tungstène, le molybdène et le tantale, en disant qu'ils sont très voisins, tant dans le cas de la thorine que dans celui de la zircone. C'est ainsi que la figure 1 précise le comportement de la zircone sur supports de tungstène et de molybdène (on a porté en abscisses les températures de traitements et en ordonnées les émissions repères, par l'intermédiaire de leur logarithme décimal, à la suite des divers traitements). Les deux courbes sont très voisines, compte tenu de la précision que l'on peut espérer dans ce genre de mesure; on remarquera la région à pente négative séparant deux zones d'activation dont la première pourrait faire intervenir des traces de thorium que contenaient les cathodes (une explication faisant intervenir un composé interfacial qui nuirait à l'activation avant de disparaître semble à rejeter car on aurait dû observer quelque chose d'analogue dans les mêmes conditions pour la thorine, ce qui n'est pas le cas). Ces résultats ne signifient pas nécessairement que le support n'intervient pas dans l'activation, car ces métaux réfractaires ont des propriétés réductrices

analogues, mais ils apportent cependant une présomption en faveur de la théorie de la dissociation.

On peut espérer observer de nettes différences en faisant intervenir un métal moins réducteur, le platine. Des comparaisons faites par Nelson sur la thorine [5] l'ont ainsi amené à affirmer que le support intervenait beaucoup dans l'activation : il obtenait en effet avec le tantale des émissions nettement supérieures à celles que donnait le platine. Ce résultat est très important; nous ignorons toutefois si toutes les précautions ont été prises en ce qui concerne l'influence du passage du courant; d'autre part, en examinant les courbes de Nelson, on voit que c'est surtout pour les plus basses températures que le rapport des émissions est élevé car ensuite la cathode à support de platine semble s'activer davantage, ce qui va à l'encontre de la théorie de la réduction par le support. Par ailleurs Nelson indique des résultats très voisins pour les supports de tungstène, de molybdène et de tantale, en signalant toutefois quelques légères différences (par exemple le molybdène conduirait à la meilleure émission pour les premiers traitements, les différences s'atténuant ensuite; le premier résultat nous paraît en accord avec la théorie de la réduction pour les traitements correspondants, car nous savons par exemple que le molybdène réduit plus facilement la thorine dans le molybdène thorié que ne la réduit le tungstène dans le tungstène thorié). De toutes façons, les résultats des essais effectués avec le platine n'ont pas une très grande portée car le platine n'est pas très réfractaire. Les mesures ne peuvent être faites qu'au-dessous de 2 000° K; or à cette température l'activation thermique de la thorine en est encore à ses débuts. Il est, par suite, difficile de se rendre compte de l'ampleur de l'activation que l'on pourrait obtenir avec le platine.

Nos propres résultats sur l'émission avec support de platine sont représentés sur la figure 2 avec les

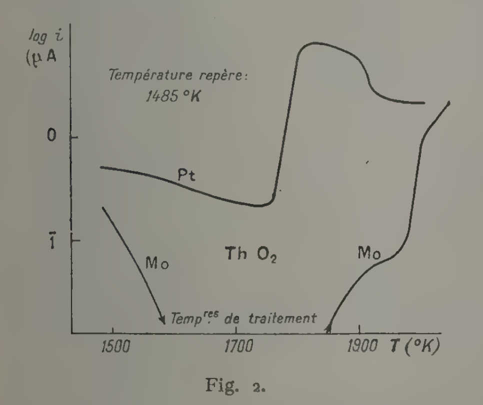


Fig. 2.

mêmes coordonnées que pour la figure 1 ; on a représenté sur cette même figure l'émission obtenue dans la même zone de traitements (jusqu'à 2 000° K environ) pour une cathode avec support de molybdène; les deux cathodes sont à la thorine. Il est curieux de voir que l'émission obtenue avec support

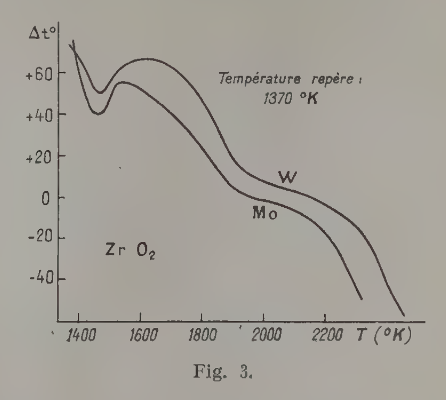


Fig. 3.

de platine est constamment la plus grande. Et s'il est clair que cela n'est pas dû aux qualités réductrices du platine, il faut cependant conclure à l'influence du support (car les deux revêtements de thorine sont parfaitement identiques puisqu'ils ont été obtenus par électrophorèse en même temps et à partir du même bain); l'effet réducteur du platine proviendrait alors peut-être de ce qu'il a été « hydrogéné » pendant l'électrophorèse, l'hydrogène agissant puis disparaissant à des températures modérées. Les premières mesures sont d'ailleurs souvent difficiles à interpréter car les effets fondamentaux n'ont pas encore effacé les influences impondérables. Les revêtements de Nelson ayant éte obtenus au pistolet, on s'explique que ses résultats soient différents. Pour les traitements au delà de 1 900° K, l'émission de la cathode à support de platine n'augmente plus et même tend à diminuer, tandis qu'avec le support de molybdène l'activation commence. Cela correspondrait bien à l'influence réductrice normale des supports, et l'on peut penser que si le platine avait pu être porté à une température supérieure l'émission correspondante eût été plus faible, mais il s'agit là d'une extrapolation hardie.

Nous avons montré que l'activation des cathodes peut être étudiée autrement que par des mesures d'émission thermionique [1]; il en résulte, par exemple, des modifications des propriétés rayonnantes et optiques. C'est ainsi que le courant de chauffage du filament, la puissance qui lui est appliquée, sa résistance et l'écart entre les températures de brillance du support et de la surface externe du revêtement varient, pour une même température repère au milieu du support, en fonction de l'activation lors des traitements thermiques. On peut donc avoir recours à de telles mesures pour étudier l'influence du support sur l'activation; mais l'interprétation des mesures est délicate, car ces grandeurs ne dépendent pas seulement de l'état

d'activation (par exemple l'état de cristallisation intervient aussi beaucoup). Ce sont les mesures de l'écart Δt entre les températures de brillance du support et de la surface externe du revêtement qui semblent le mieux traduire l'activation. Nous avons représenté sur la figure 3 les variations observées pour cet écart (dans le rouge) en fonction des traitements thermiques dans le cas de deux cathodes à la zircone sur supports de tungstène et de molybdène. Δt, d'abord positif, diminue puis change de signe, le revêtement étant de plus en plus brillant par rapport au support à mesure que la température de traitement augmente. On remarque l'extrême analogie des deux courbes, qui sont seulement décalées parce que les émissivités optiques du tungstène et du molybdène dans le rouge sont un peu différentes. C'est là un argument en faveur de la théorie de la dissociation. Toutefois quelques écarts sont parfois observés, notamment dans la zone des basses températures; en particulier dans le cas du platine la brillance de la surface du revêtement ne semble pas augmenter par rapport à celle du support même dans la zone 1 900-2 000° K où s'amorce souvent avec les autres supports une augmentation (il s'agit ici de revêtements de thorine, car pour la zircone aux basses températures le comportement assez particulier est plus difficile à interpréter).

En résumé, les essais avec divers supports traduisent la complexité du phénomène d'activation. Si la théorie de la dissociation paraît la plus séduisante, l'influence du support semble se manifester tout au moins dans la zone des températures modérées. Ces résultats sont-ils en accord avec les données physicochimiques ? Les pressions de dissociation de la thorine et de la zircone, mal connues, semblent toutefois très faibles; la dissociation ne pourrait donc intervenir aux basses températures, pour lesquelles il n'y a justement pas d'activation appréciable. Lorsque vers 1 900-2 000° K l'activation commence à être nette, l'évaporation d'oxygène peut très bien commencer surtout si l'on tient compte de ce que l'on observe une activation même avec un excès infime de thorium libre. D'autre part, en ce qui concerne la réduction par le support, les principales mesures sont relatives à l'action du tungstène sur la thorine; d'après Smithells [6] la réduction de la thorine par le tungstène ne serait possible qu'au-dessus de 2 600° K; cela est en accord avec la théorie des cathodes de tungstène thorié et ce résultat a été précisément obtenu en opérant sur des éléments analogues. Nous pensons que dans le cas de la thorine déposée sur du tungstène la réduction est plus facile. Les chaleurs de formation de la thorine et de la zircone par atome d'oxygène sont du même ordre de grandeur que la chaleur de formation de l'oxyde de baryum, de sorte qu'une réduction serait possible dans les mêmes conditions.

Étude de couches complexes. — Nous allons apporter des indications nouvelles par la considération de cathodes où interviennent à la fois la thorine et la zircone. C'est ainsi que si l'on dépose de la thorine non pas directement sur le fil métallique mais avec une couche intermédiaire de zircone, on évite le contact entre la thorine et le support; l'activation qui subsiste doit en principe être due à la dissociation. La figure 4 représente avec nos coordonnées habituelles l'émission thermionique ainsi obtenue pour une cathode complexe à support de tungstène et pour une cathode à la thorine ordinaire avec support de molybdène. Les courbes obtenues sont très analogues, tant pour les premières activations que pour les activations plus poussées (le léger décalage des deux courbes provient certainement de causes secondaires, telles que la durée des traitements). C'est là un fait en faveur de la théorie de la dissociation.

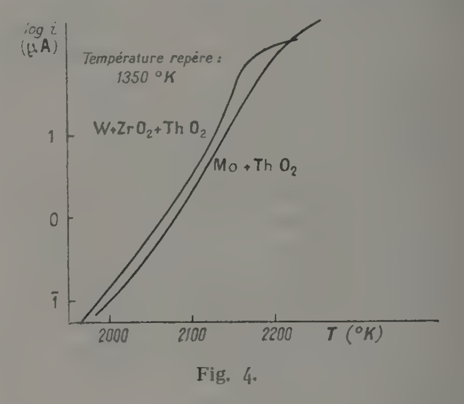


Fig. 4.

Il convient toutefois de remarquer que des processus nouveaux peuvent intervenir dans ces cathodes complexes. C'est ainsi que la zircone de notre cathode doit s'activer avec apparition de zirconium (il est probable en effet que la présence de la couche de thorine n'empêche pas l'activation de la zircone). Dans ces conditions, une diffusion de zirconium à travers la thorine peut provoquer une activation de celle-ci; une telle activation par des atomes étrangers est un phénomène bien connu. Ce zirconium pourrait aussi réduire la thorine et fournir ainsi du thorium libre. Mais il serait curieux que des processus de ce genre conduisent à des resultats aussi voisins de ceux que l'on obtient en déposant directement la thorine sur le support. Ajoutons que, sans nuire à l'activation de la thorine, la couche de zircone aurait pu par sa résistance limiter le courant thermionique; il n'en est rien.

Dans des essais complémentaires nous avons interverti les rôles de la thorine et de la zircone, car l'expérimentation peut alors être poussée plus loin comme nous allons le voir. Si l'on considère d'abord une cathode formée d'un support de tungstène sur lequel on a déposé successivement de la

thorine et de la zircone, on trouve des résultats très analogues à ceux que l'on obtient avec seulement la zircone sur le support, comme on s'en rend compte en comparant la courbe correspondante de la figure 5 avec les courbes de la figure 1. On en tire la même conclusion que précédemment; toutefois la production éventuelle de thorium laisse subsister une incertitude (elle semble pouvoir expliquer l'émission un peu plus élevée, et quelques effets favorables de diffusion obtenus à basse température; en outre, un peu de thorine peut se trouver en surface). Mais ici il est possible de faire d'autres mesures en utilisant des filaments thoriés de tungstène ou de molybdène : on injectera du thorium dans la zircone, celle-ci restant au contact du support. C'est le molybdène thorié qu'il vaut mieux utiliser, car il libère plus facilement du thorium par réduction de la thorine interne; on a noté également sur la figure 5 l'émission obtenue avec une telle cathode. Les résultats sont sensiblement identiques à ceux que l'on obtient avec le molybdène non thorié. Il en résulte que le thorium, dans les conditions où il est obtenu à partir du molybdène thorié (2 150° K au moins) et pour les quantités correspondantes, ne modifie pas beaucoup l'émission de la zircone. Le thorium s'évapore rapidement à la température où a lieu la réduction de la thorine interne; on peut penser qu'il se manifestera davantage si la cathode est ensuite maintenue à une température plus basse permettant la diffusion du thorium interne sans évaporation importante; nous avons trouvé que l'émission de la cathode ne s'en trouvait pas nettement modifiée, ce qui confirme le peu d'influence du thorium sur l'émission (qui d'ailleurs se trouve alors à un niveau assez élevé du fait de l'activation thermique de la zircone; le résultat eût pu être différent dans le cas d'une injection de thorium dès les basses températures).

Dans ces conditions, il faut admettre que la zircone s'active encore quand elle n'est pas au contact du support et la comparaison des deux courbes de la figure 5 appuie encore la théorie de la dissociation. On ne peut toutefois conclure de façon absolue pour les basses températures, étant donné le caractère assez particulier de l'activation (quelques différences s'y manifestent d'ailleurs). Pour la thorine, la théorie de la dissociation introduit une nette différence avec les cathodes thoriées, où pourtant coexistent les mêmes éléments. On conçoit que pour ces dernières la dissociation ne puisse intervenir, la thorine étant au sein du métal, mais le fait que la réduction ne se manifeste qu'à des températures élevées eut donné à penser que pour nos cathodes à la thorine la dissociation intervient seule tant que la température n'est pas très élevée. A l'opposé on pourrait admettre que le support est susceptible de réduire le dépôt de thorine dès les basses températures, mais que cette réduction perd très vite son efficacité par suite de la formation d'un interface qui ne disparaîtrait qu'après un traitement poussé par sa volatilisation, ou par sa dissociation avec départ d'oxygène (dans ce dernier cas le bilan serait une perte d'oxygène par la thorine, le tungstène restant inaltéré; cet oxygène, traversant la couche de thorine, est d'ailleurs susceptible de se recombiner

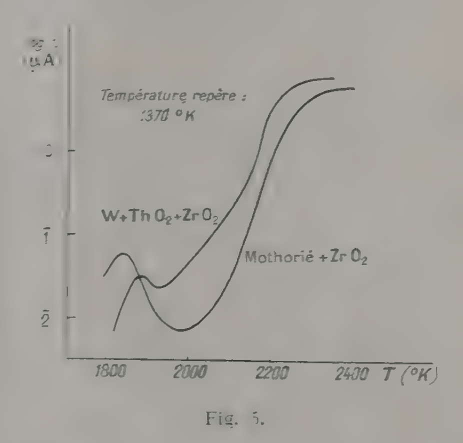


Fig. 5.

au thorium, ce qui limiterait encore le rôle du support comparé à celui d'un départ d'oxygène directement de la surface externe. Signalons enfin les effets de la diffusion du métal support à travers le revêtement.

Conclusion. — L'analyse que nous avons faite montre qu'il est difficile de tirer une conclusion générale sur l'origine de l'activation. Nous pensons cependant avoir mis en évidence une cause importante de l'activation qui n'a pas encore été invoquée pour les cathodes : la dissociation de l'oxyde. On peut s'attendre à quelque chose d'analogue lors de l'utilisation comme cathodes thermioniques d'un grand nombre de substances très réfractaires, les traitements sous vide à température élevée provoquant une certaine dissociation, qui, même très faible, suffit à donner à ces substances des propriétés semi-conductrices intéressantes.

Manuscrit reçu le 8 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] MESNARD G. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 179-191.
[2] WRIGHT D. A. — *Nature*, 1947, **160**, 129-130.
[3] MESNARD G. — *Le Vide*, 1953, **8**, 1392, 1399.
[4] POEHLER H. A. — *Proc. Inst. Radio Eng.*, 1952, **40**, 190-196.
[5] NELSON H. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 1194-1195.
[6] SMITHELLS C. J. — *J. Trans. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 2236.

RAYONNEMENT DE FREINAGE INTERNE ACCOMPAGNANT LA DÉSINTÉGRATION β DU ^{32}P ET ^{90}Y.

Par A. MICHALOWICZ,
Institut du Radium. Laboratoire Curie.

Sommaire. — Nous avons étudié à l'aide du spectromètre γ à scintillations le rayonnement X de freinage interne accompagnant la désintégration β du ^{32}P et ^{90}Y. Les spectres obtenus (de ~ 10 à 400 keV) sont en bon accord, au point de vue forme et quantitativement avec les spectres calculés d'après la théorie de Knipp et Uhlenbeck mais ne permettent pas de distinguer entre une transition permise et interdite. Nous avons également effectué quelques mesures sur la production de rayons X caractéristiques de la matière traversée par les rayons β du ^{32}P et ^{90}Y.

1. **Introduction.** — Toute désintégration par émission β ou par capture d'électron est accompagnée par un spectre X continu, dit « spectre de freinage interne ». Ce phénomène a été étudié expérimentalement par divers auteurs pour des transitions β pur tel que les ^{32}P [1], [2], [7], [8], [9], l'UX_2 [5], [6], le Ra*E* [3], [4], [7], [8], et le ^{91}Y [8]. Diverses techniques ont été utilisées : méthode d'absorption avec comme détecteur une chambre d'ionisation ou un compteur Geiger-Müller [1] à [6]; technique utilisant le compteur à scintillations qui permet d'obtenir directement le spectre [7], [8]; le compteur proportionnel utilisé par Renard pour l'étude de la partie de basse énergie du spectre [9].

La théorie du freinage interne a été faite simultanément par Knipp et Uhlenbeck [10] et Bloch [11] pour les transitions β permises. Wang-Chang et Falkoff [12] ont effectué les calculs pour les transitions interdites, et montré que le spectre ne diffère que très peu du spectre calculé pour les transitions permises.

Nous avons utilisé la technique du spectromètre à scintillations pour étudier le rayonnement de freinage interne de ^{90}Y (non encore étudié jusqu'à présent) et le ^{32}P en vue d'une comparaison avec la théorie.

2. **Dispositif expérimental** (*fig.* 1). — Nous avons utilisé un photomultiplicateur d'électrons type E. M. I. 5.311 et comme détecteur un cristal d'iodure de sodium activé au thallium de 2 cm d'épaisseur et 2 cm de diamètre. Le photomultiplicateur est complètement enfermé dans un blindage de plomb de 5 cm d'épaisseur. Le mouvement propre est ainsi négligeable (< 1 pour 100 du taux de comptage). La face supérieure est recouverte d'une plaque de plexiglass de 1 cm d'épaisseur. Une canalisation de 2 cm de diamètre, située à 10 cm du cristal est percée dans le plomb et le plexiglass et recouverte d'un écran de berylium très pur de 1,15 g/cm², écran suffisant pour arrêter les rayons β du ^{32}P et ^{90}Y. Le rayonnement de freinage externe créé dans le plexiglass est relativement faible et complètement absorbé dans le plomb. L'intensité du rayonnement excité dans le berylium, est, avec ce dispositif inférieure à 1 pour 100 de l'intensité

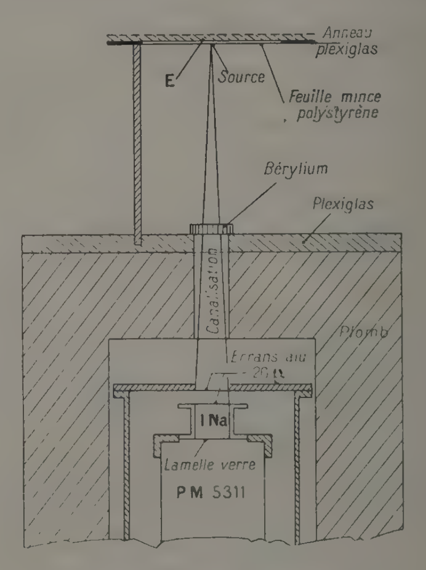


Fig. 1. — Dispositif expérimental.
E, position des cibles (§ 5 et 7).

du freinage interne étudié (*voir* § 5). La source se trouve à 20 cm du cristal, déposée sur une feuille mince de polystryrène (1 mg/cm²).

Le dispositif électronique comporte un préamplificateur, un amplificateur 2 MC (C. E. A.), un sélecteur à un canal (C. E. A.) avec échelle comptant les impulsions comprises entre V et $V + \Delta V$ (ΔV, largeur d'un canal), et, en outre, une échelle de 1000 comptent les impulsions au-dessus de V, ce qui permet de vérifier continuellement s'il n'y a pas de perte de comptage dans le sélecteur : nous avons observé un accord à 1 pour 100 près.

3. Étalonnage de l'installation. — Dans un travail précédent [13], en utilisant des sources étalonnées, nous avons étudié la variation du rendement d'un cristal d'INa en fonction de l'énergie du rayonnement γ; nous avons pu vérifier la bonne concordance entre les valeurs expérimentales du rendement total (effet photoélectrique, effet Compton) et les valeurs calculées en tenant compte de l'absorption du rayonnement dans le cristal et de l'angle solide. Tenant compte de ce résultat, nous avons calculé le rendement du cristal utilisé actuellement. La correction à effectuer pour tenir compte de l'effet Compton est négligeable, le nombre de photons du spectre en fonction de l'énergie décroissant très rapidement.

Pour calculer le rendement de l'installation, nous avons tenu compte de l'angle solide d'utilisation $\left(\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{1600}\right)$, de l'absorption en fonction de l'énergie dans les écrans d'aluminium couvrant le cristal et fermant le photomultiplicateur (11 mg/cm²) et de Be (1,15 gr/cm²) (*fig.* 2).

Nous avons également étalonné l'installation en hauteurs d'impulsions en fonction de l'énergie et trouvé une bonne proportionnalité, en utilisant les raies du ^{137}Cs (670 et 32 keV), du ^{203}Hg (280 et 72 keV),

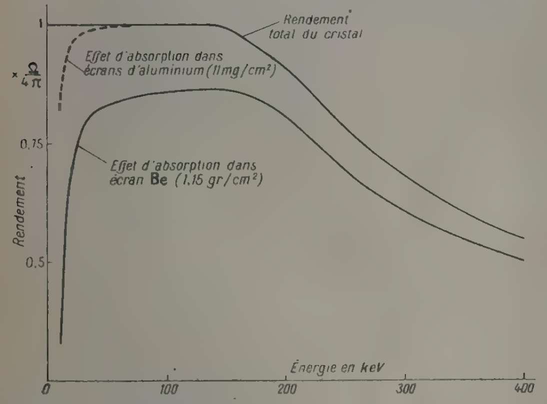


Fig. 2. — Rendement du spectromètre $\left(\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{1600}\right)$.

les raies K excitées par les électrons dans le Sn (25 keV) et le Ta (57 keV) (*fig.* 3). La figure 4 donnant $\log\left(\frac{\Delta E}{E}\right)$ en fonction de $\log E$ (ΔE étant la largeur des raies à hauteur moitié, E l'énergie de raies) permet de voir la résolutin du spectromètre. On trouve $\left(\frac{\Delta E}{E}\right) \simeq 3\,E^{-\frac{1}{2}}$.

Pour la correction de la courbe expérimentale, nous avons également tenu compte, de l'effet dû à l'échappement de photons K de l'iode créés à la surface du cristal. Tout photon d'énergie E absorbé près de la surface du cristal par effet photoélectrique sera compté comme un photon d'énergie E — 29 keV (l'énergie du photon K émis par l'iode est $\sim$ 29 keV), si le photon K de l'iode n'est pas réabsorbé dans le cristal. La probabilité d'un tel phénomène est d'autant plus grande que l'énergie du photon incident se rapproche de l'énergie d'ionisation limite du niveau K de l'iode (34 keV). Nous avons mesuré expérimentalement la proportion d'échappement pour les raies de 74 et 57 keV (*voir* § 7) et pour la

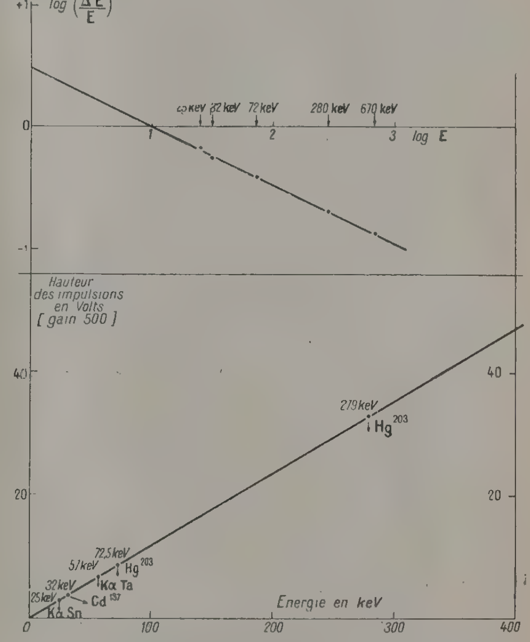


Fig. 3. — Étalonnage en hauteurs d'impulsions en fonction de l'énergie du rayonnement X et γ.

Fig. 4. — Résolution du spectromètre.

raie K émise par les ^{153}Gd ($\sim$ 42 keV) et trouvé respectivement 8,5; 16 et 20 pour 100. Le taux de correction à appliquer à une énergie E est calculé approximativement en tenant compte du taux d'échappement pour cette énergie et du nombre de photons d'énergie $E + 29$ keV comptés comme des photons d'énergie E.

4. Préparation et étalonnage des sources. — ^{32}P (β d'énergie maximum 1,7 MeV, période 14,3 jours, formé du spectre permis S_0) : Nous avons utilisé une source de 1,35 mC, sans matière, fournie par Harwell (Angleterre). Nous n'avons décelé aucune impureté. La source a été déposée par évaporation sur la feuille mince de polystyrène (1 mg/cm²). Nous avons fait également plusieurs autres sources d'intensités plus faibles, jusqu'à 10 μC. Ces sources comparées au compteur à scintillations ont été ensuite étalonnées à l'aide d'une installation de compteur Geiger-Müller, en utilisant comme étalon β une source de Ra($D + E + F$) de 11 μC.

^{90}Y (énergie maximum 2,2 MeV, période 2,7 jours, formé du spectre interdit S_1 [14]) : Source en provenance d'Oak-Ridge en équilibre avec ^{90}Sr. Nous avons utilisé une source sans matière de 850 μC, séparée au laboratoire par chromatographie sur papier par M. Lederer. Nous avons utilisé la même méthode d'étalonnage que précédemment mais en laissant décroître la source initiale de ^{90}Y. Toutefois l'étalonnage des deux sources n'a pu être fait qu'à 10 pour 100, ce qui constitue la principale cause d'erreurs dans ces résultats.

Nous avons fait des essais préliminaires en utilisant une source avec matière, à activité spécifique 100 μC/mg, provenant d'Harwell (Y, *n*, γ). Malgré plusieurs séparations par chromatographie sur papier, nous avons toujours observé deux raies de faible intensité de ~ 40 keV et ~ 95 keV. Ces raies n'ont pas été retrouvées dans la source provenant d'Oak-Ridge extraite du ^{90}Sr.

5. **Intensité du rayonnement excité dans la matière.** — Dans la mesure du rayonnement de freinage interne, il est indispensable d'éviter de détecter le rayonnement X excité dans la matière par le passage des électrons : spectre continu de freinage externe et raies caractéristiques de la matière traversée par les électrons. Nous avons donc étudié l'influence de ces rayonnements dans nos mesures. Pour conserver le même rendement, nous avons utilisé le même dispositif (*fig.* 1) et placé sur la source des écrans *E* successifs de Pb, Ta, Sn, Cu, Al, Be, écrans suffisants pour absorber complètement les rayons β. La figure 5 représente le spectre du rayonnement X détecté en utilisant l'écran de Pb, en comparaison du spectre de freinage interne non corrigé. Voici les valeurs du rapport de l'intensité détectée due à l'excitation externe sur l'intensité du freinage interne. pour les différents écrans :

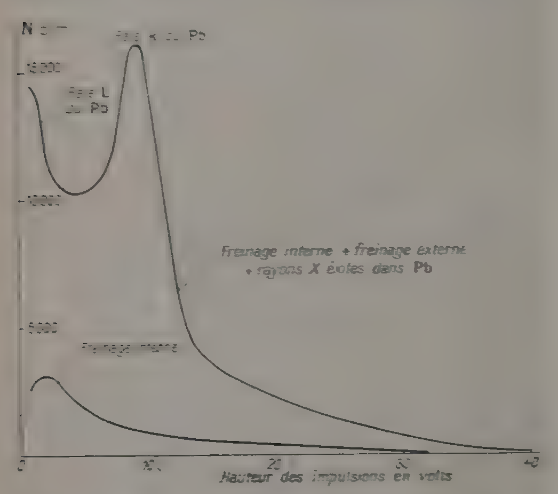


Fig. 5. — Spectre du rayonnement X obtenu en plaçant un écrou de Pb sur la source de ^{32}P.

Pb	[illegible]	Al	[illegible]
Sn	[illegible]	Be	0,35
Cu	1,9		

Nous voyons que pour le Be. l'intensité du rayonnement externe n'est que de 35 pour 100 de l'intensité du rayonnement interne. Nous avons vérifié qu'une source complètement entourée de Be ne rayonnait qu'une intensité inférieure à l'intensité du rayonnement de freinage interne. Avec le dispositif utilisé, et sans écran sur la source. l'intensité du freinage externe créé dans l'écran de Be de 1,15 g/cm² est de l'ordre de grandeur de l'intensité de freinage interne. En admettant une distribution isotropique de ce rayonnement, l'intensité du rayonnement externe détecté est inférieure à 1 pour 100 du rayonnement interne. l'écran de Be étant vu du détecteur sous un angle solide de $\frac{\Omega_1}{4\pi} = \frac{1}{[illegible]}$.

6. **Résultats. Comparaison avec la théorie.** — Les erreurs expérimentales sont grandes par rapport à la différence que l'on peut espérer entre les spectres de freinage interne calculés respectivement pour une transition permise et interdite; nous avons donc comparé tous nos résultats avec les spectres calculés d'après la théorie de Knipp et Uhlenberck pour les transitions permises. D'après ces auteurs la probabilité Φ pour qu'un électron créé avec une énergie totale ε rayonne un photon d'énergie *K*, est donnée par

$$\Phi(\varepsilon, K) = \frac{\alpha p'}{\pi p K}\left[\frac{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2}{\varepsilon p} L(\varepsilon' - p') - 2\right].$$

α, constante de structure fine;

$\varepsilon' = \varepsilon - K$, énergie de l'électron après émission du photon;

p et *p'*, moment de l'électron avant et après l'émission.

Nous avons calculé numériquement les courbes donnant $K\Phi(\varepsilon, K)$ en fonction de ε pour un grand nombre de valeurs de *K*. Le spectre de freinage interne théorique est obtenu en effectuant graphiquement pour chaque valeur de *K*, l'intégrale

$$S(K) = \int_K^{\varepsilon_0} P(\varepsilon)\Phi\, d\varepsilon,$$

$P(\varepsilon)$ étant la répartition du spectre β;

ε_0, l'énergie maximum de ce spectre.

Toutes les unités sont normalisées en unités mC².

Il est commode de donner également la courbe $KS(K)$ (en unité mC² par intervalle d'énergie mC²) en fonction de *K*, courbe dont l'intégrale représente la fraction d'énergie β transformée en énergie X pour chaque désintégration.

Les figures 6 et 7 représentent respectivement

pour ^{32}P et ^{90}Y, les courbes théoriques $S(K)$ et $KS(K)$ ainsi que des points déduits des courbes expérimentales, de 10 à 400 keV.

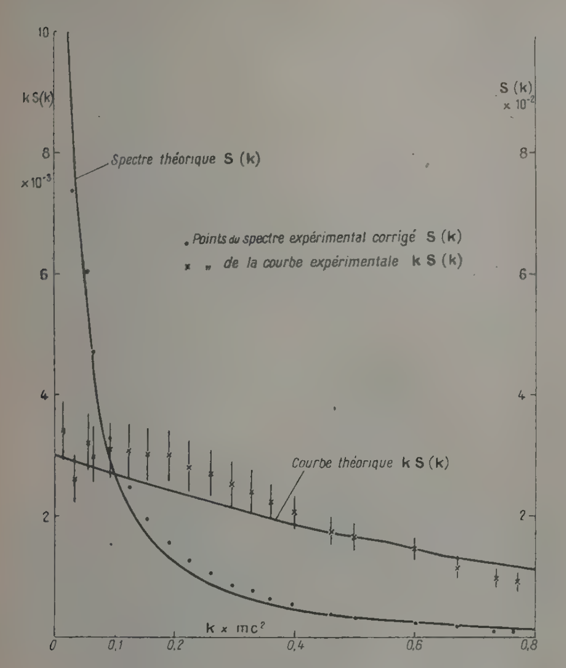


Fig. 6. — ^{32}P. Spectres théorique et expérimental du rayonnement X de freinage interne.

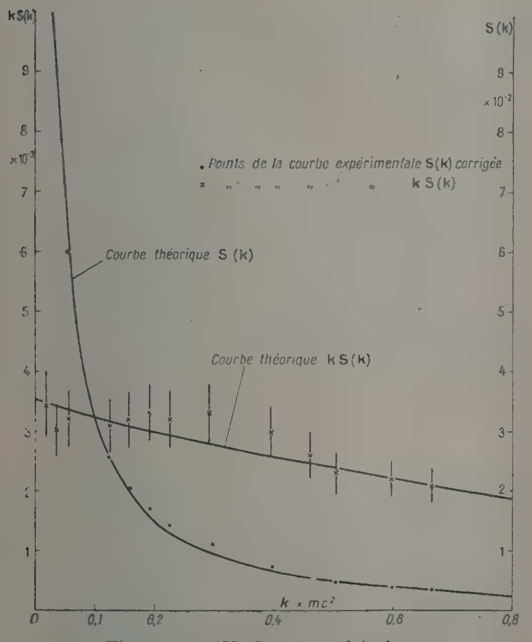


Fig. 7. — ^{90}Y. Spectres théorique et expérimental du rayonnement X de freinage interne.

Les courbes expérimentales ont été transformées tenant compte de l'étalonnage de l'installation, puis normalisées en unités mC^2, connaissant l'intervalle d'énergie d'un canal du sélecteur. L'intensité des sources a été ramenée à une date fixe.

Nous voyons sur les figures 6 et 7 que l'accord entre l'expérience et la théorie est bon, à la fois en ce qui concerne la forme du spectre et le rapport entre les intensités des rayonnements X et β.

a étant l'énergie électromagnétique en unités mC^2, extrapolée de 0 à 400 keV, créée par désintégration β et *b* le nombre de rayons X de freinage interne créés, de 20 à 400 keV, par désintégration β, nous avons, les résultats suivants :

		^{32}P. (mC^2).	^{90}Y. (mC^2).
ε_0		4,37	5,34
a	théor.	$1{,}55.10^{-3}$	$2{,}08.10^{-}$
	exp.	1,7 »	2,18 »
b	théor.	6,75 »	9 »
	exp.	7,5 »	9,1 »

Si la méthode utilisée permet de vérifier directement l'accord avec la théorie du freinage interne, par contre elle ne permet pas de distinguer entre une transition permise et une transition interdite.

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés d'une part par Novey [7] pour le ^{32}P, le Ra*E*, et, d'autre part, par Bogliano, Madansty et Rasetti pour ^{32}P, Ra*E*, ^{90}Y [8]. Comme ces derniers auteurs [8], nous constatons un excès d'impulsions par rapport aux prévisions de la théorie, pour les énergies comprises entre 0,1 et 0,5 mC^2. Nous pensons que cet excès est dû au freinage externe produit dans le Be et dont nous avons sous-estimé la proportion détectée, en admettant une répartition isotropique de ce rayonnement; en réalité le rayonnement de freinage externe est émis d'une façon fortement privilégiée, dans la direction de l'électron incident.

7. Note sur la production de rayons X caractéristiques de la matière traversée par les électrons du ^{32}P et ^{90}Y. — Les expériences décrites au paragraphe 5 nous donnent le spectre du rayonnement X excité dans les différentes cibles par les électrons. Une analyse graphique des courbes obtenues tenant compte de la distribution gaussienne d'une raie monoénergétique et de la largeur de ces raies, nous permet de déterminer les intensités correspondant respectivement au freinage externe et au rayonnement X caractéristique. Les figures 8, 9 et 10 donnent les répartitions respectivement obtenues pour les écrans de Pb, Ta et Sn. Le spectre de freinage interne a été soustrait. Pour le Pb et le Ta, les raies *K* sont dédoublées et l'écart entre la raie principale et la raie dédoublée est 29 keV (*voir* § 3). Pour le Pb (*fig.* 8) la remontée du début est due à la raie *L* excitée dans le Pb; nous l'avons

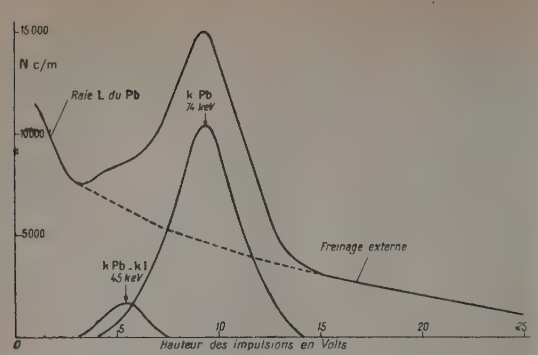


Fig. 8. — Rayonnement X excité dans la cible de Pb par les rayons β du ³²P.

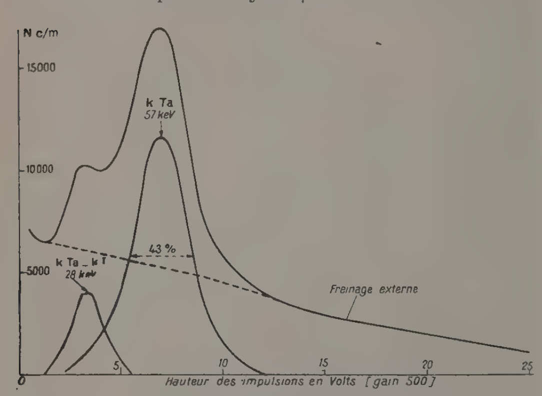


Fig. 9. — Rayonnement X excité dans une cible de Ta par les rayons β du ³²P.

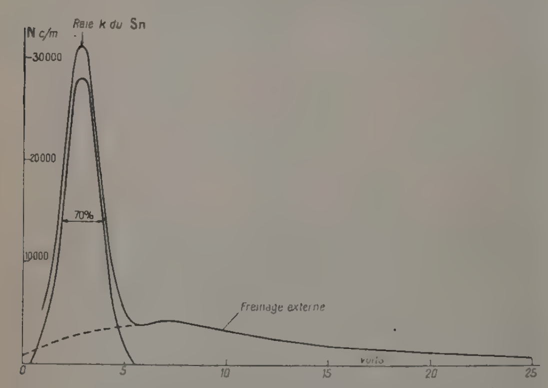


Fig. 10. — Rayonnement X excité dans la cible de Sn par les rayons β du ³²P.

vérifié en utilisant par la suite un photomultiplicateur dont le bruit de fond se trouvait à environ 4 keV (EMI 6.262, 14 étages). Tenant compte du rendement du compteur à scintillations, de l'absorption des rayons X dans la cible, nous avons calculé le rendement énergétique ρ de production de la raie K caractéristique du Pb, Ta, Sn

$$\rho = \frac{N_X E_X}{N_\beta E_\beta},$$

N_X étant le nombre de rayons X caractéristiques produits dans la cible, E_X l'énergie du rayonnement X, N_β le nombre de rayons β atteignant la cible, E_β l'énergie moyenne du spectre β considéré. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ρ ainsi trouvées.

	E_β (MeV).	Cibles. Sn.	Ta.	Pb.
^{32}P.....	0,7	$4,2.10^{-3}$	$3,6.10^{-3}$	$3,6.10^{-3}$
^{90}Y.....	0,9	4,7	3,8	4,0

Nous estimons à 20 pour 100 l'erreur possible sur ces valeurs.

Avec un dispositif analogue, utilisant un spectromètre à scintillations, il serait possible de déterminer avec précision les sections efficaces de production de rayons X caractéristiques pour les éléments de $Z > 40$ bombardés par des électrons monoénergétiques ou par des rayons β.

Je tiens à remercier M. Lederer qui m'a préparé des sources pures, ainsi que M. N. Perrin et particulièrement M. R. Bouchez pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans mon travail.

Note ajoutée à l'épreuve. — Nous venons de prendre connaissance d'un travail sur le même sujet effectué effectué par la méthode d'absorption [15]. Les courbes d'absorption du rayonnement dans le Pb, calculées à partir des spectres que nous avons trouvés expérimentalement, sont en assez bon accord avec celles données par cet auteur. Toutefois pour ⁹⁰Y, utilisant un spectre théorique différent de celui que nous avons calculé, il signale un désaccord avec la théorie.

Manuscrit reçu le 27 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Wu C. S. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 481.
[2] Sizvo, Eykman et Groen. — *Physica*, 1939, **19**, p. 1057.
[3] Stahem et Guilsen. — *J. Physique Rad.*, 1940, **1**, 12.
[4] Bramson. — *Z. Physik*, 1930, **66**, 721.
[5] Stahel et Coumou. — *Physica*, 1935, **2**, 707.
[6] Sizzo et Coumou. — *Physica*, 1936, **3**, 921.
[7] Novey. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 679.
[8] Bolgiano, Madansky et Risetti. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 672.
[9] Renard. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 381.
[10] Knipp et Uhlenbeck. — *Physica*, 1936, **6**, 425.
[11] Block. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 272.
[12] Wang-Chang et Falkoff. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 365.
[13] Michalowicz. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 214.
[14] Langer et Price, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 641.
[15] Makicz. — *Acta Physica Polonica*, 1953, **12**, 34.

PROBABILITÉS DE TRANSITION DANS LES SYSTÈMES DE BANDES DE MOLÉCULES DIATOMIQUES

Par Georges LUKACS.

Sommaire. — De nouvelles relations empiriques sont proposées pour calculer les probabilités relatives de transition électronique dans un système de bandes d'une molécule diatomique. Elles sont particulièrement utiles dans le domaine non classique de l'oscillateur harmonique.

De nombreuses tentatives ont déjà été faites pour comparer les probabilités de transition calculées théoriquement à celles déduites des mesures d'intensité relative des bandes dans un système. L'intensité $I(v', v'')$ d'une bande est proportionnelle au produit de ν^4 par le carré de l'intégrale

$$\int \psi_{v'}(r)\,\psi_{v''}(r)\,\mathrm{d}r$$

où ν est la fréquence de la radiation émise et $\psi_v(r)$ la fonction d'onde pour la distance internucléaire r et le nombre quantique de vibration v. Pour la plupart des molécules diatomiques, le terme $G(v)$ de l'énergie de vibration est représenté avec une bonne approximation par la relation

$$G(v) = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2.$$

L'énergie potentielle est alors déterminée par la fonction potentielle de Morse. Les fonctions d'onde correspondant aux niveaux v' et v'' fournissent des probabilités de transition de v' vers v'' en bon accord avec l'expérience. Les calculs sont longs et ont été effectués dans un petit nombre de cas et pour les premiers niveaux de vibration.

Pour obtenir plus rapidement une estimation de ces probabilités, diverses approximations avaient été utilisées. La plus simple, valable pour les niveaux de vibration les plus bas, est d'admettre que l'on a affaire a un simple oscillateur harmonique [1]. Pour les niveaux de vibration plus élevés ($v > 2$), on peut utiliser une méthode dite de « distorsion » qui consiste à modifier l'échelle des distances internucléaires r de façon à tenir compte du fait que la courbe potentielle n'est pas une parabole mais est de la forme

$$U = D(1 - e^{-ay})^2, \qquad y = r - r_e;$$

D, étant l'énergie de dissociation et a, une constante variant avec l'état électronique.

Diverses variantes de cette méthode ont été décrites par Gaydon et Pearse [2] et Pillow [3] et appliquées à de nombreux spectres de molécules diatomiques [4].

La méthode de distorsion part de la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique qui a été calculée en fonction de la distance internucléaire et pour les nombres quantiques de vibration allant de $v = 0$ à $v = 25$. Pour passer à l'oscillateur anharmonique, on a utilisé plusieurs artifices de calcul qui reviennent à admettre que la fonction d'onde reste inchangée :

a) soit lorsque l'énergie potentielle reste la même;

b) soit lorsque le nombre quantique de vibration reste inchangé.

On aboutit ainsi à deux méthodes différentes de distorsion qui fournissent des résultats semblables pour les bas niveaux de vibration mais qui divergent considérablement pour les niveaux élevés. C'est ainsi que pour les niveaux de vibration $v > 20$ de l'état électronique $X\,^3\Sigma_g^-$ de O_2, la fonction d'onde tend vers l'infini pour $r = \infty$, au lieu de s'annuler. La distorsion est trop importante dans le cas de la première méthode et la condition de normalisation se trouve en défaut.

La comparaison des fonctions d'onde ainsi obtenues aux fonctions d'onde de Morse, dans le cas où ces dernières avaient été calculées, montre, qu'en plus de la distorsion ci-dessus, on doit tenir compte du fait que la position de l'origine ou du point d'inflexion ne se trouve pas à $r = r_e$, mais à $r > r_e$. Cette dernière correction est importante dans le cas d'hydrures et de molécules ayant une faible énergie de dissociation. Le but de la présente Note est de discuter l'effet de cette dernière correction sur la forme de la fonction d'onde et le degré d'approximation obtenu par les diverses relations d'interpolation.

Méthode de distorsion de la fonction d'onde. — Dans la figure 1, la courbe I représente la fonction potentielle U d'un simple oscillateur harmonique

$$U = D a^2 y_0^2, \qquad y_0 = r - r_e.$$

La courbe II de la figure 1 représente la fonction potentielle de Morse,

$$U' = D(1 - e^{-ay})^2,$$

$$a = 1{,}2177\,\omega_e\sqrt{\frac{\mu}{D}}, \qquad D = \frac{\omega_e^2}{4x_e\omega_e},$$

avec les notations usuelles.

Pour « distordre » la fonction d'onde, on part des valeurs $\psi(y_0)$, connues pour l'oscillateur harmonique, et l'on cherche quelles sont les valeurs de $y = r - r_e$ satisfaisant la fonction potentielle de Morse et conservant les mêmes valeurs $\psi(y_0)$ de la fonction d'onde. Pour établir la correspondance entre l'abscisse $y_0 = \mathrm{CE} = -\mathrm{AC}$ et les abscisses $y_1 = \mathrm{GJ}$; $y_2 = \mathrm{GF}$ (*fig.* 1), on compare les points des courbes potentielles ayant respectivement les énergies

$$\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) \qquad \text{et} \qquad \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2.$$

Un calcul simple donne :

$$y_1 = -\frac{2,303}{a}\log\left[1 - a y_0\left(1 - \frac{a^2 y_0^2}{4}\right)\right],$$

$$y_2 = -\frac{2,303}{a}\log\left[1 + a y_0\left(1 - \frac{a^2 y_0^2}{4}\right)\right].$$

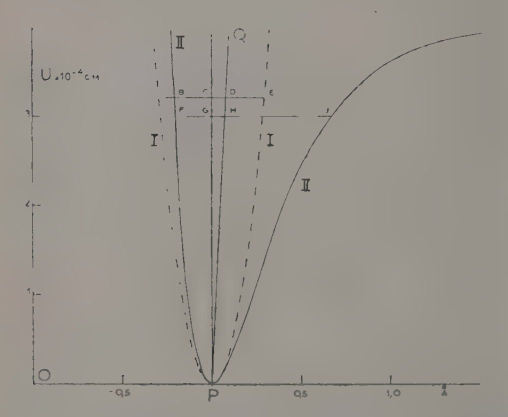


Fig. 1. — Schéma indiquant la correspondance entre les abscisses des points A et E de la fonction d'onde ψ de l'oscillateur harmonique et les abscisses F et J de l'oscillateur anharmonique. L'énergie potentielle de A et E est $\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)$ et celle de F et J est $\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2$. PQ est le lieu des « centres » des ψ.

Correction due au déplacement du « centre » de la fonction d'onde. — Contrairement aux fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique qui sont symétriques, les fonctions d'onde exactes de l'oscillateur anharmonique ne sont symétriques ni par rapport à l'axe des ψ, ni par rapport à l'origine. Pillow tient compte de ce fait, pour les premiers niveaux de vibration, en déplaçant le centre de la fonction d'onde $\left(\text{pour lequel } \psi = 0 \text{ ou } \frac{d\psi}{dr} = 0\right)$ parallèlement à l'axe des r d'une quantité $(v+1)\frac{x_e}{a}$. Si on néglige le facteur $\omega_e x_e$ pour les premiers niveaux de vibration, le lieu des points D sera une droite PQ (*fig.* 1).

Par contre, si l'on écrit :

$$\left.\begin{aligned} U'(v) = \mathrm{G}(v) &= \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2, \\ \Delta &= (v+1)\frac{x_e}{a}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

on a pratiquement, pour le lieu des points D, une parabole passant par l'origine. On peut écrire, sans commettre une trop grande erreur, pour les niveaux de vibration plus élevés :

$$\Delta(v) \doteq (v+1)\frac{x}{a} \simeq \left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{x}{a}. \quad (2)$$

L'écart est de 15 pour 100 pour $v = 3$, 10 pour 100 pour $v = 5$, 6 pour 100 pour $v = 8$. Pour obtenir une correspondance entre y_0 et y pour les autres points de la courbe de potentiel, on admet que les relations (1) et (2) entre U' et Δ sont encore valables pour $U' \neq \mathrm{G}(v)$. En éliminant $v + \frac{1}{2}$ entre (1) et (2), on obtient pour le lieu des points D :

$$U' = \frac{a\omega_e}{x_e}\Delta(1 - a\Delta). \quad (3)$$

La courbe $U'(\Delta)$ passe par l'origine pour $\Delta = 0$ et passe par le maximum $U' = \mathrm{D}$ pour

$$\Delta_{\max} = \frac{1}{2a}. \quad (3a)$$

De plus,

$$U' = G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2,$$

$$U = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right), \qquad \text{d'où} \qquad U' = U - \frac{U^2}{4D}.$$

Remplaçant dans (3) les valeurs particulières de U et U' par l'expression générale en fonction de y_0 :

$$U = Da^2y_0^2 \qquad \text{et} \qquad U' = Da^2y_0^2\left[1 - \frac{a^2y_0^2}{4}\right],$$

on obtient l'équation du second degré déterminant Δ :

$$\Delta = \frac{1}{2a}\left[1 - \sqrt{1 - a^2y_0^2\left(1 - \frac{a^2y_0^2}{4}\right)}\right] = \frac{ay_0^2}{4}, \quad (5)$$

Si on néglige $a\Delta$ devant l'unité, dans (3), on obtient l'expression (1) :

$$\Delta = \frac{ay_0^2}{4}\left(1 - \frac{a^2y_0^2}{4}\right) \quad (6)$$

(6) est pratiquement équivalent à (5) du fait que si $a\Delta$ est négligeable devant l'unité, $\frac{a^2y_0^2}{4}$ l'est égale-

(1) L'expression explicite de r est :

$$r = r_e + y = r_e - \frac{2,303}{a}\log\left[1 \mp ay_0\left(1 - \frac{a^2y_0^2}{4}\right)\right] \quad (5a)$$

$$+ \frac{x(v+1)}{a} - \frac{ay_0^2}{4}.$$

ment. L'approximation qui mène à (6) revient à assimiler le lieu des points (U'; Δ) à une droite PQ (*fig.* 1). Dans ce cas, la pente de la droite est déterminée par

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{a G(v)}{x_e(v+1)} = \frac{a\,\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)}{x_e(v+1)}$$

qui tend rapidement vers $\frac{\omega_e a}{x_e}$ lorsque v croît $\left(\text{pour } v=2, \operatorname{tg}\alpha = 0{,}8\frac{\omega_e a}{x_e}; \text{pour } v=5, \operatorname{tg}\alpha = 0{,}9\frac{\omega_e a}{x_e}\right)$.

On peut comparer la correction (5) dans laquelle

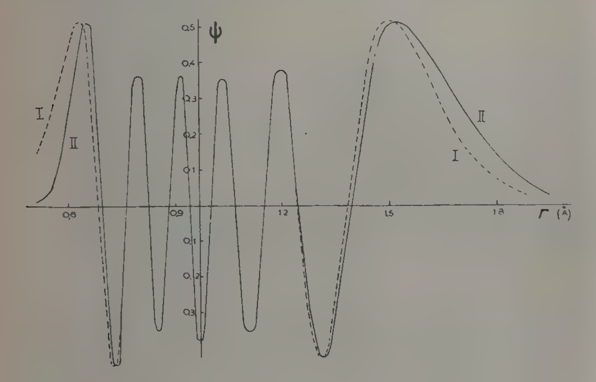


Fig. 2. — Courbes de ψ en fonction de la distance internucléaire r pour $v = 10$ de l'état électronique $X\,^2\Pi_i$ de OH.

I est tracé à l'aide de la relation (7);
II est tracé à l'aide de (5).

on tient surtout compte des niveaux de vibration élevés à celle que l'on obtient en tenant compte surtout des premiers niveaux de vibration [5] :

$$\Delta = \pm\frac{1}{4}ay_0^2\,\frac{1-\dfrac{a^2y_0^2}{4}}{1-\dfrac{a^2y_0^2}{2}}. \tag{7}$$

Cette expression est très satisfaisante pour les niveaux de vibration pas trop élevés ou les états électroniques ayant une grande énergie de dissociation. Par contre, pour les niveaux de vibration élevés ou les états à faible énergie de dissociation

dans le cas de correction (5), et

$$r = r_e - \frac{2{,}303}{a}\log\left[1 \mp ay_0\left(1-\frac{a^2y_0^2}{4}\right)\right] \tag{8 b}$$
$$+\frac{x(v+1)}{a} \mp \frac{x_e(v+1)\,\mathrm{D}\,a^2y_0^2}{a\,\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right)}$$

dans l'approximation (8 a).

La correction $\mp\frac{ay_0^2}{4}$ avait été utilisée par Pillow avec la méthode (a) de la page 2.

cette distorsion peut être fortement exagérée pour les grandes valeurs de y_0. A la limite, pour

$$a^2y_0^2 = 2 = \frac{U}{D} \quad \text{dans (7)}, \qquad \Delta = \infty.$$

L'énergie potentielle U' est alors égale à l'énergie de dissociation. Cette distorsion anormale peut être gênante pour la partie gauche de la fonction d'onde ($r < r_e$). En effet, les courbes de potentiel des niveaux plus excités ont souvent des énergies de dissociation plus faibles; en même temps, la distance internucléaire r_e est plus grande; il s'en suit que les courbes de potentiel et de fonction d'onde se trouvent également déplacées vers les grandes distances internucléaires. Dans la partie significative de l'intégrale $\int \psi_1\psi_2\,dr$, interviennent la partie droite de la fonction d'onde ($r'' > r''_e$) du niveau inférieur et la partie gauche ($r' < r'_e$) du niveau supérieur. C'est donc dans ce domaine que la surdistorsion est la plus gênante. C'est précisément dans cette région gauche de la fonction d'onde que la distorsion est réduite par la correction (5).

A titre d'exemple, j'ai comparé les deux courbes de la fonction d'onde obtenue pour le niveau $v = 10$ de l'état électronique $X\,^2\Pi_i$ de la molécule OH, l'une

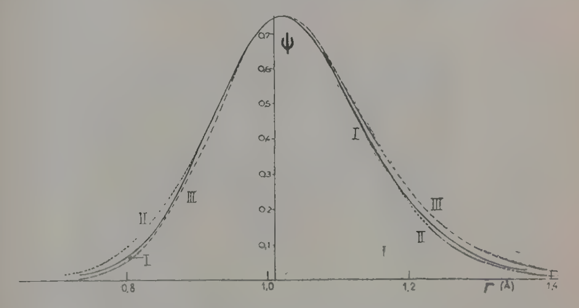


Fig. 3. — Comparaison de la fonction d'onde exacte (courbe I) pour $v = 0$ de l'état $A\,^2\Sigma^+$ de OH et des fonctions d'onde construites à l'aide de (5) (courbe III) et (8) (courbe II).

calculée en utilisant la relation (7) (courbe I de la figure 2) et l'autre à l'aide de la relation (5) (courbe II de la figure 2). On constate qu'effectivement, pour $r < r_e$, dans la région non classique, la correction (7) fournit une distorsion beaucoup plus grande que (5) Pour $r > r_e$ (5) fournit une plus grande distorsion mais elle est beaucoup moins importante et la différence avec (7) s'efface progressivement pour les grandes r. La réduction de la distorsion par l'emploi de (5) est utile dans le cas de l'estimation des probabilités de transition lorsque les fonctions d'onde fournissent une contribution uniquement dans la région non classique où l'intégrale de superposition a une très faible valeur. Un tel cas se présente pour les bandes

(0, 0), (1, 0), (2, 0), ... du système de Schuman-Runge B $^3\Sigma_u$ — X $^3\Sigma_g^-$ de la molécule O_2 (situées vers 2 000 Å), par exemple. Les probabilités de transition (relatives) calculées à l'aide de (7) sont trop grandes de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux bandes à $v' = 2$ à 5 et $v'' = 16$ à 25, situées dans le visible. La relation (5) fournit des valeurs notablement plus faibles pour les bandes ultraviolettes. Un exposé plus détaillé concernant ce système sera donné dans une autre publication.

On se rend compte que les diverses formules utilisées n'ont pas de base théorique et doivent être considérées comme des formules empiriques pouvant être utiles comme méthode d'interpolation mais qui ne se justifient que si elles sont vérifiées par l'expérience ou par les calculs exacts. On peut essayer d'autres formules d'interpolation, par exemple, la relation simple de proportionnalité entre la grandeur du déplacement et l'énergie cinétique de l'oscillateur harmonique ou anharmonique. On obtient alors les deux relations (²) :

$$\Delta = \pm \frac{x_e(v+1)}{a} \frac{D a^2 y_0^2 \left(1 - \frac{a^2 y_0^2}{4}\right)}{\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2} \qquad (8)$$

$$\Delta = \pm \frac{x_e(v+1)}{a} \frac{D a^2 y_0^2}{\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)}. \qquad (8a)$$

Dans la région classique ces deux corrections fournissent des valeurs très voisines. Dans la région non classique, pour les grandes valeurs de y_0, (8) fournit une distorsion plus grande pour $r > r_e$ et plus petite pour $r < r_e$. La différence entre les deux formules est importante surtout pour $r < r_e$.

On peut se rendre compte de l'exactitude des formules (5)) et (8) en comparant les fonctions d'onde ainsi calculées à celles connues par l'emploi des fonctions de Morse. J'ai choisi comme exemple les fonctions d'onde pour $v = 0$ et $v = 1$ de l'état électronique A $^2\Sigma^+$ de la molécule OH [5]. La figure 3 illustre le cas de $v = 0$; la courbe en trait plein (courbe I), obtenue par les fonctions de Morse, se trouve entre celles fournies par (5) (courbe III) et (8) (courbe II). La figure 4 illustre le cas de $v = 2$; la courbe I, en trait plein, représente la fonction d'onde exacte, la courbe II a été obtenue à l'aide de (8) et la courbe III à l'aide de (5). I et II sont pratiquement

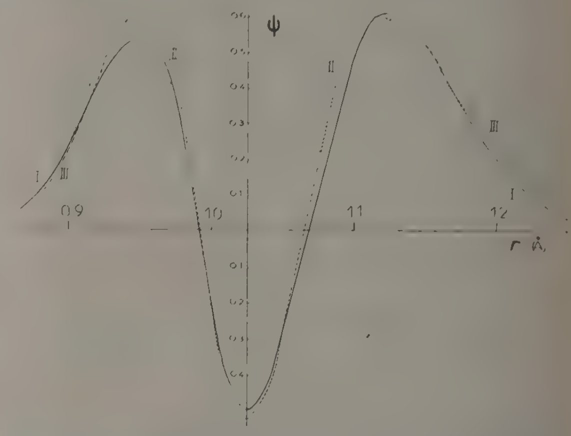


Fig. 4. — Comparaison de la fonction d'onde exacte (courbe I) pour $v = 2$ de l'état A $^2\Sigma^+$ de OH et des fonctions d'onde obtenues en utilisant les relations (8) (courbe II) et (5) (courbe III).

confondues pour $r < 0{,}9$ Å. Pour $r > 1{,}15$ Å, II et III présentent une surdistorsion.

Comme l'a montré Pillow, dans le cas de molécules plus lourdes que OH, telles que N_2 et O_2, l'accord entre la méthode exacte et la méthode empirique de distorsion est bien meilleur et on peut l'appliquer à la détermination des probabilités de transition dans un large intervalle de nombres quantiques de vibration.

Manuscrit reçu le 19 octobre 1953.

(²) On voit aisément que (8 a) n'est pas très différent de (5). En effet,

$$|\Delta| \qquad \frac{a y_0^2}{4} \doteq \frac{x_e D a^2 y_0^2}{a \omega_e} = \frac{x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)}{a} \frac{D a^2 y_0^2}{\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)}$$

$$\frac{x_e(v+1) D a^2 y_0^2}{a \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)}, \qquad \text{pour} \quad v \gg 1.$$

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HUTCHISSON E. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 410.

[2] GAYDON A. G. et PEARSE R. W. B. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1939, **173**, 37.

[3] PILLOW M. E. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1950, **62**, 237; **63**, 940.

[4] PILLOW M. E. — Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 4e série, t. **13**, fasc. I-II; *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **64**, 772. Dans cet article, on peut trouver d'autres références; *Ibid.*, 1953, **66**, 737.

[5] PILLOW M. E. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **64**, 780.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

SPECTRE HERTZIEN ET STRUCTURE DES SOLIDES : II. ABSORPTION DEBYE DE L'EAU LIBRE ET DE L'EAU LIÉE.

Par Mme Marie FREYMANN et M. René FREYMANN.
Faculté des Sciences de Rennes.

Sommaire. — Dans la partie I de cette mise au point, nous avions souligné que la notion de « défaut de réseau » permettait d'envisager sous un jour nouveau l'interprétation de l'absorption Debye hertzienne des solides. Cette interprétation, indiscutable aujourd'hui pour les cristaux ioniques et les semi-conducteurs, peut-elle s'étendre aux cristaux moléculaires et à l'eau solide en particulier ? C'est ce qu'examine la présente mise au point qui essaie de rassembler les résultats expérimentaux de divers auteurs relatifs à l'absorption hertzienne de l'eau sous diverses formes : eau libre, eau liée dans le réseau cristallin, eau liée par adsorption sur les solides.

Le problème examiné ici présente non seulement un intérêt théorique mais également une importance pratique : ciments, argiles, humidité des matériaux, eau en biologie végétale et animale, etc.

Le présent exposé est complété par une autre publication [32].

Nous nous proposons de rassembler ici les principales données, acquises par de nombreux chercheurs, relatives à l'absorption hertzienne de l'eau libre et de l'eau liée. Cet exposé s'efforcera de grouper ces documents expérimentaux autour de cette idée directrice : *Est-il possible d'interpréter l'absorption hertzienne Debye des cristaux moléculaires en introduisant la notion de « défaut de réseau » comme on l'a fait* [8], [9], [23], [24] *pour les cristaux ioniques et les semi-conducteurs ?* Nous ferons remarquer immédiatement à ce sujet que dans la partie I de cette mise au point [24], nous avions admis l'existence de deux types différents de dipôles : 1° Les dipôles liés à l'orientation de molécules ou de groupements d'atomes dans le réseau cristallin (supposé parfait) (*ex.* : H_2O); 2° Les dipôles liés aux défauts de réseau (*ex.* : NaCl, ZnO). Si l'hypothèse que nous envisageons plus loin est valable, on pourrait fondre dans une théorie unique les phénomènes diélectriques propres aux cristaux ioniques, aux semi-conducteurs et aux cristaux moléculaires; reconnaissons dès maintenant que cette unification n'est pas encore définitivement acquise [1].

Nous étudierons successivement trois questions :

1° L'eau libre; 2° L'eau liée dans le réseau cristallin; 3° L'eau liée par adsorption sur les solides. Nous examinerons enfin très brièvement les conséquences pratiques et théoriques de ces données expérimentales.

I. — L'eau libre et les défauts de réseau.

1. L'absorption hertzienne de l'eau et son interprétation classique. — A. Faits expérimentaux fondamentaux. — *a. Glace pure.* — Observée en 1924 par Errera [18 *bis*], puis par Granier [34 *bis*], l'absorption hertzienne de la glace en ondes kilométriques fut étudiée peu après par divers chercheurs : Smyth-Hitchcock [67], Wintsch [71], Oplatka [55]. Les recherches expérimentales cessèrent alors et ce fut l'époque des travaux théoriques : Bauer [3], [4], Debye [27], Frohlich [33], Kirkwood [33], Onsager [33].

Grâce aux techniques centimétriques et leurs applications pratiques (Radar), de très importantes recherches expérimentales sur l'eau liquide furent publiées dès 1945-1946 (Saxton-Lane [47], [63]; Hasted et coll. [10], [13], [14], [38], [39], [40], [41], etc. Mais, à part le Mémoire de Lamb [45] en 1946, c'est surtout vers 1952 que l'étude de la glace fut reprise : Auty-Cole [2], Humbel-Jona-Scherrer [42], Murphy [54 *bis*], Powles [57], travaux effectués à Rennes. En même temps naissait l'idée d'interpréter l'absorption hertzienne dipolaire par la notion de défaut de réseau [8], [9], [23], [24].

Les figures 1 et 2 résument l'essentiel des données expérimentales obtenues par ces divers auteurs pour l'eau liquide et l'eau solide; la figure 1 donne la représentation $\varepsilon''(T, \nu)$; la figure 2, $\varepsilon''(\nu, T)$.

Nous ferons deux remarques au sujet de ces figures [1] :

1° En première *approximation*, on peut dire que, vers la *température ordinaire*, *l'eau liquide absorbe en ondes centimétriques alors que l'eau solide absorbe en ondes kilométriques;* nous reviendrons par la figure 5 sur ce sujet particulièrement important;

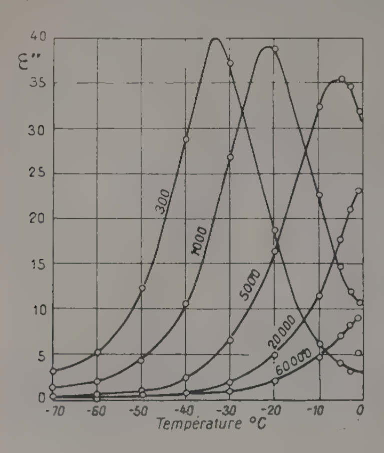
2° Soulignons qu'il s'agit de *bandes de Debye* (maximum de ε'' correspondant à une inflexion

(1) *La présente mise au point complète un exposé sur le même sujet, relatif aux recherches effectuées à Rennes* (Colloque du C.N.R.S., à Paris en juin 1953 : Les molécules d'eau dans les solides); il conviendra donc de se reporter au Mémoire correspondant [32] pour avoir une vue complète de la question.

(1) Rappelons également : $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$; $\mathrm{tg}\,\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$; ν_c, fréquence du maximum de ε'' pour la température T; rappelons que le maximum de ε'' est distinct de celui de $\mathrm{tg}\,\delta$ [27],

de ε' [27]; on doit les distinguer soigneusement de l'*absorption par porteurs libres* (*conductibilité ionique ou électronique*); cette dernière absorption se traduit par de brusques montées de l'absorption, vers les températures élevées (ou vers les basses fréquences).

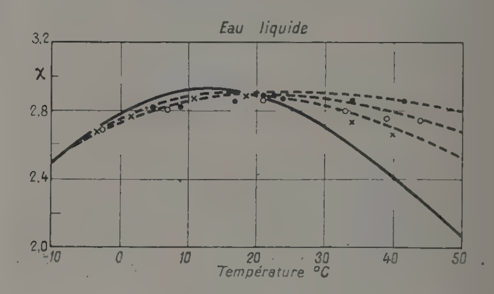
b. L'influence de traces d'impuretés. — Nous croyons indispensable de souligner dès maintenant, par la figure 3, une sérieuse et intéressante difficulté expérimentale présentée par ces recherches : L'*influence considérable de traces minimes d'impuretés* : courbe A, glace et cuve de mesure aussi propres que possible;



Km

Eau solide.

Variations de ε'' de la glace *avec la température* et la fréquence, Smyth-Hitchcock [67].

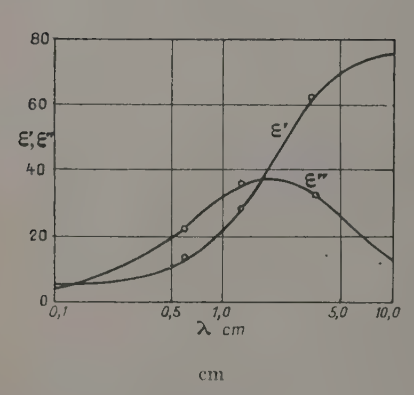


cm ($\lambda = 1{,}24$ cm)

Eau liquide.

Variation de χ de l'eau pure *avec la température*; variations de χ de solutions aqueuses NaCl; ×, 1,37 N; o 2,05 N; • 2,74 N) Saxton-Lane [47], [63].

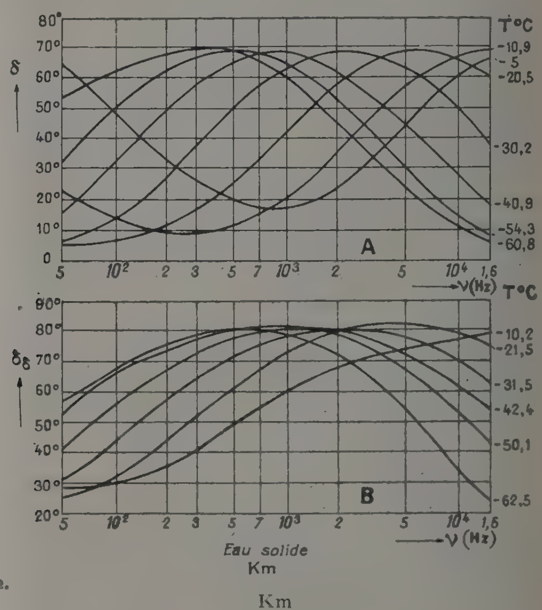
Fig. 1.



cm

Eau liquide.

Variations de ε' et ε'' en fonction de la *longueur d'onde* (en cm), à la température ordinaire, Saxton Lane [47], [63].



Km

Eau solide.

Variations de $\delta\left(\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)$ en fonction de la fréquence, à diverses températures : A. glace pure; B. glace impure, Humbel, Jona, Scherrer [42].

Fig. 2.

courbe B, nous avons très légèrement touché du doigt les électrodes du condensateur plan; courbe C : ces électrodes ont été longuement manipulées et salies.

Ce rôle des impuretés était connu depuis les travaux de Granier en 1924 [34 *bis*]; mais, jusqu'ici, les expérimentateurs [2], [34 *bis*], [42] n'y voyaient

qu'une gêne à leurs recherches et essayaient d'éliminer toute trace d'impureté. Comme nous l'indiquerons plus loin, *il nous semble qu'il faudra désormais suivre la voie inverse : guidé par la conception de défauts de*

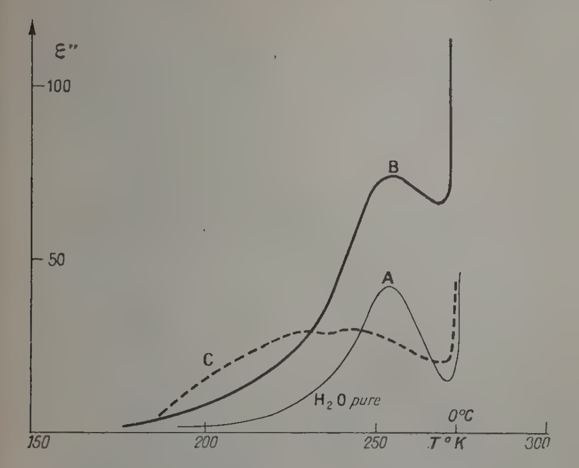


Fig. 3. — Influence de traces d'*impuretés* sur les électrodes (ν = 1 kHz).

réseau, introduire systématiquement des impuretés connues dans l'eau solide pure.

B. La conception classique de l'orientation des molécules. — *a. Rappel relatif à la théorie des diélectriques.* — Nous rappellerons ici brièvement quelques notions classiques sur la théorie des diélectriques que nous avions déjà indiquées dans notre précédent Mémoire [24], notions qui s'appliquent notamment au cas de l'eau :

1° L'étude des diélectriques dans un *champ statique*; rappelons [33] les recherches théoriques de Bauer, Debye, Frohlich, Kirkwood, Onsager, Van Vleck-Cole et celles plus récentes de Powles [57] sur la constante diélectrique de la glace et d'Hasted [40] sur la structure de l'eau liquide.

2° L'étude des diélectriques dans un champ alternatif, basée sur l'idée *de dipôle s'orientant dans le champ alternatif*; dans la conception première, *le dipôle c'est la molécule ou une partie de la molécule* (cristaux moléculaires).

Sans rien préjuger sur la nature de ces dipôles, trois théories essaient de rendre compte des faits expérimentaux (*voir* [7] et [63]) : toutes trois conduisent aux mesures de ε' et ε" et donnent :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty x^2}{1 + x^2}, \qquad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)x}{1 + x^2},$$

(ε_0 et ε_∞ constante diélectrique pour les fréquences 0 et ∞); mais x dépend de la théorie. Selon Debye, $x = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\omega\tau$; selon Onsager $x = \omega\tau$; selon van Vleck-Cole $x = \frac{\omega\tau}{1 - \delta}$ le terme δ étant en partie empirique. Dans chacun de ces cas, le maximum de ε" a lieu respectivement pour la fréquence critique ν_c définie par

$$1 = \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2} 2\pi\nu_c\tau \quad \text{ou} \quad 1 = 2\pi\nu_c\tau \quad \text{ou} \quad 1 = \frac{2\pi\nu_c\tau}{1 - \delta}.$$

Rappelons qu'indépendamment de la théorie choisie, Cole et Cole ont montré [12] qu'en éliminant x entre les deux équations ci-dessus, on remarque que la courbe reliant ε" à ε' est un cercle, s'il n'y a qu'un seul temps de relaxation. C'est ce que montre la figure 4.

b. La théorie de l'orientation dipolaire et la représentation $\text{Log}\,\nu_c - \frac{1}{T}$. — I. Suivant la conception classique, *le dipôle est lié à la molécule d'eau qui s'oriente* dans le champ de haute fréquence; et, selon les idées développées plus particulièrement par E. Bauer [3], [4], [52], « en l'absence de champ extérieur, *les molécules d'eau peuvent occuper, par rapport à leurs voisines, deux* (ou plusieurs) *orientations différentes, positions séparées par des barrières de potentiel de hauteur* $U = \Delta H$; l'application d'un champ extérieur modifie légèrement les probabilités des deux orientations et provoque donc une polarisation du solide ». On voit que cette conception suppose implicitement que le réseau cristallin est parfait — ou, tout au moins, ne tient pas obligatoirement compte de ses imperfections.

II. Suivant les méthodes de la cinétique des réactions — et par analogie avec la théorie de la viscosité, — Eyring a donné [19 *bis*], [33] l'expression suivante du temps de relaxation τ qui intervient dans les formules exprimant x

$$(\text{on pose} \quad \Delta F = \Delta H - T\Delta S = U - T\Delta S)$$

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\frac{\Delta F}{RT}} = \left\{ \frac{h}{kT} e^{-\frac{\Delta S}{R}} \right\} e^{\frac{\Delta U}{RT}} = a\, e^{\frac{U}{RT}}$$

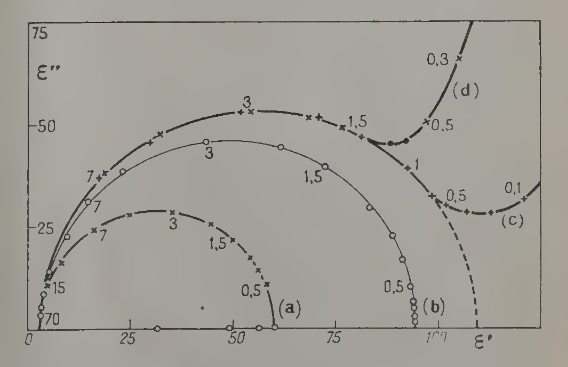


Fig. 4. — Diagramme de Cole-Cole pour la glace d'après Auty et Cole [2].

ou encore, d'après les relations (vues plus haut) entre τ et ν_c :

$$\boxed{\nu_c = A\, e^{-\frac{U}{RT}},}$$

où ν_c est la fréquence correspondant au maximum de ε'' à la température T.

III. Cette formule explique l'intérêt de la représentation des résultats expérimentaux par des courbes

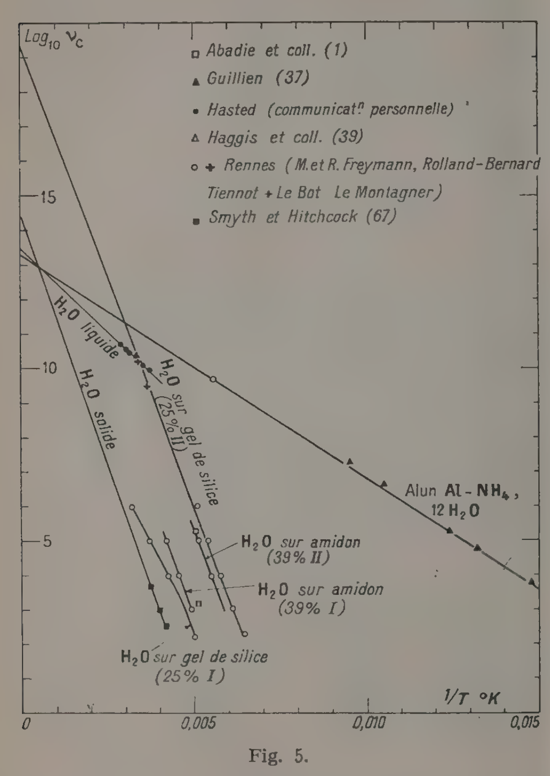


Fig. 5.

reliant $\text{Log}\,\nu_c$ à $\frac{1}{T}$: on doit obtenir des droites (tant que l'on peut supposer que $a = \frac{h}{kT} e^{-\frac{\Delta s}{R}}$ est indépendant de la température). C'est ce que montre *la figure 5 qui résume ainsi, de la façon la plus commode, de nombreux résultats relatifs à l'eau libre et à l'eau liée* (²).

On déduit de cette représentation $\text{Log}\,\nu_c - \frac{1}{T}$ deux grandeurs fondamentales : 1° *L'énergie d'activation U*, donnée par la pente de la droite (environ 13 kcal pour la glace, 4,5 kcal pour l'eau liquide); 2° Le *terme A* que l'on doit lier au mécanisme de l'orientation dipolaire [8], [9], [24]; ce terme A se déduit — d'une façon purement formelle —, de l'extrapolation de la droite pour $\frac{1}{T} = 0$. On remarquera sur la figure 5 que cette extrapolation conduit à des *valeurs de A assez voisines pour l'eau liquide et l'eau solide* (A voisin de 13,5 à 14,5), fait important qui ne semble pas avoir été signalé jusqu'ici. Bien qu'il puisse s'agir d'une simple coïncidence, on notera également, sur la figure 5, divers autres cas pour lesquels A est voisin également de 13 à 15; ce sont des composés pouvant former, comme l'eau, des liaisons hydrogène.

Aux grandeurs U et A il convient d'adjoindre celle de ε''_{max}, maximum de l'absorption ε'' pour la température T; ε''_{max} serait lié, dans la conception que nous indiquerons plus loin, au nombre de défauts de réseau [8], [9], [24].

2. L'absorption hertzienne de l'eau et les défauts de réseau. — A. Rappel sur la théorie des solides et les défauts de réseau. — Pour les composés à l'état de vapeur, les niveaux d'énergie de l'atome sont très étroits. Par contre on sait (³) que dans un corps solide (*ex.* : cristal ionique NaCl) une large « bande de valence » correspond au dernier niveau (de valence) de l'atome isolé; au-dessus de cette bande de valence, une large « bande de conduction » correspond au premier niveau excité de l'atome isolé. Ceci pour un solide pur, un cristal *parfait.*

Mais, dans un solide présentant des *imperfections — ou défauts de réseau* —, des niveaux intermédiaires, généralement très étroits, apparaissent entre la bande de valence et la bande de conduction : Type N si ces niveaux intermédiaires sont voisins de la bande de conduction, type P s'ils sont voisins de la bande de valence. Et, dans chacun de ces cas, les défauts de réseau peuvent être de l'un des deux types suivants : 1° Imperfections *chimiques* (traces d'un corps étranger; *ex.* : traces de Sb dans Ge); 2° Impuretés *physiques* [A. Dislocations; B. Défauts de Schottky (*ex.* : NaCl); C. Défauts de Frenkel (*ex.* : ZnO)].

La figure 6 rappelle les schémas de niveau (de principe) des vapeurs, des solides parfaits, des solides présentant des défauts de réseau de divers types. Ces schémas peuvent être reliés à diverses propriétés physiques connexes.

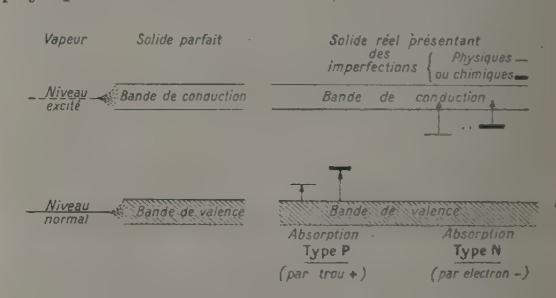


Fig. 6. — Quelques phénomènes liés à l'existence des défauts de réseau :

Conductivité et effet Hall. Luminescence. Photoconductivité et effet photoélectrique. Absorption infrarouge et visible. Centres colorés F et V. Diffusion; diffusion des traceurs radioactifs. Absorption Debye hertzienne. Phénomènes d'adsorption. Structure des verres. Formation de l'image photographique, etc.

(²) Nous tenons à remercier M. Hasted de nous avoir communiqué les valeurs les plus récentes relatives à ses mesures (inédites) sur l'eau liquide.

(³) Nous complétons ici divers points de l'article I [24], trop succinct sur ce sujet. Pour un exposé détaillé, *voir* par exemple : [8], [9], [41 *bis*], [54], [65], [66], [66 *bis*].

B. Les défauts de réseau et l'absorption hertzienne des composés ioniques et des semi-conducteurs. — Comme nous l'avons souligné dans le précédent exposé [24], les travaux de Breckenridge sur les cristaux ioniques (*ex.* : KCl), ceux effectués à Rennes sur les semi-conducteurs (*ex.* : ZnO), ont prouvé que *l'absorption Debye hertzienne de ces solides est due aux défauts de réseau qu'ils présentent.* Comme l'a rappelé Meinnel [53], les imperfections physiques sont le résultat de changements de phase, liquide-solide ou solide-solide.

Les exemples choisis KCl (*fig.* 7) et ZnO (*fig.* 8)

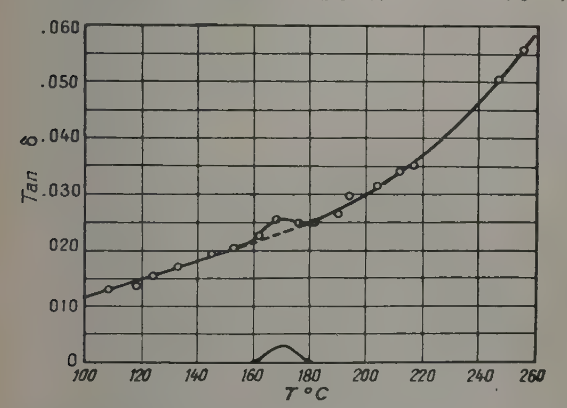


Fig. 7. — KCl.

Absorption Debye en fonction de la température (ν = 1 kHz), Breckenridge [8], [9].

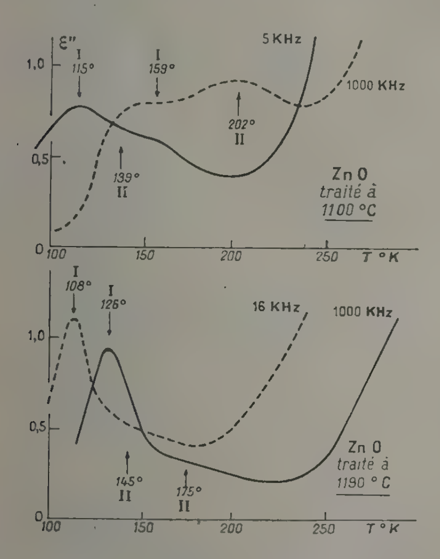


Fig. 8. — Zn O.

Absorption Debye en fonction de la température, M. et R. Freymann [24].

suffisent à prouver que, *dans ce cas, il est impossible d'admettre que l'absorption soit due à la rotation de molécules* (comme le faisaient les théories rappelées plus haut) : il n'y a pas de molécule dans le réseau cristallin mais des ions ! Aussi, pour expliquer l'existence d'une absorption Debye, Breckenridge a admis que les dipôles résultent de la redistribution, suivant



Fig. 9. — D'après Breckenridge [9].

le schéma de la figure 9, des lacunes d'ions + par rapport aux lacunes d'ions — (cas de KCl), ou d'ions interstitiels par rapport aux sites lacunaires (cas de ZnO).

La figure 10 (d'après Breckenridge) montre enfin (sous réserve de nouvelles confirmations expérimentales) l'effet de faibles traces d'impuretés de $CdCl_2$ introduites dans NaCl : de nouvelles bandes d'absorption

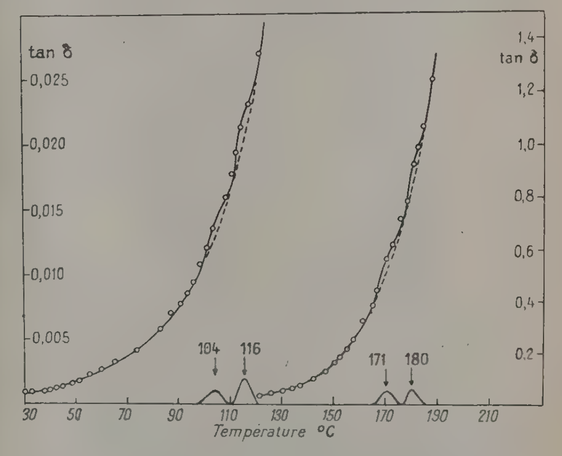


Fig. 10. — Absorption Debye de NaCl + 0,18 pour 100 de Cd Cl_2 (ν = 1 kHz), Breckenridge [8], [9].

apparaissent. Nous tenons à *rapprocher ce résultat de ceux de la figure* 11 (H_2O + traces d'impuretés) *et des figures* 15 et 16 (NaCl + traces d'eau).

C. Les défauts de réseau et l'absorption hertzienne de l'eau solide. — Si l'on ne saurait donc mettre en doute le rôle des défauts de réseau pour expliquer l'absorption Debye hertzienne des composés ioniques ou semi-conducteurs, cette hypothèse pouvait-elle être étendue au cas des cristaux moléculaires et à l'eau solide en particulier ? Comme nous l'avons rappelé précédemment [32], trois groupes d'auteurs ont proposé avant nous cette interprétation que l'on pourrait estimer hardie [4] : *a.* Murphy [54 *bis*], qui a invoqué l'existence de *défauts de réseau sur des surfaces internes du cristal* (pour rendre compte de ses mesures sur la conductivité ionique de la glace); *b.* Auty et Cole [2], après Schellman [64]), lient les notions de défauts de réseau et de liaison hydrogène; *c.* Humbel, Jona, Scherrer [42] invoquent également, sans insister, l'existence de défauts de

[4] Voir par exemple, la remarque de E. Bauer après [32].

réseau dans la glace pour interpréter son absorption hertzienne.

D. L'hypothèse des défauts de réseau ouvre la voie a de nouvelles recherches sur l'eau et les solutions aqueuses. — *a.* Le rôle des *imperfections physiques* doit être prépondérant dans le cas de l'eau solide pure, aussi pure que possible. C'est ainsi que l'on peut sans doute interpréter une observation d'Auty et Cole [2] que nous avons confirmée : *l'absorption de l'eau solide dépend de son histoire antérieure.* Refroidie à — 60° C, elle ne donne pas la même absorption, après réchauffement, que si elle a été refroidie à — 180° C. (Nous reviendrons plus loin sur le rôle particulier que jouent, pour l'eau, les températures voisines de — 100 °C).

b. Le rôle des traces d'*impuretés chimiques* dans

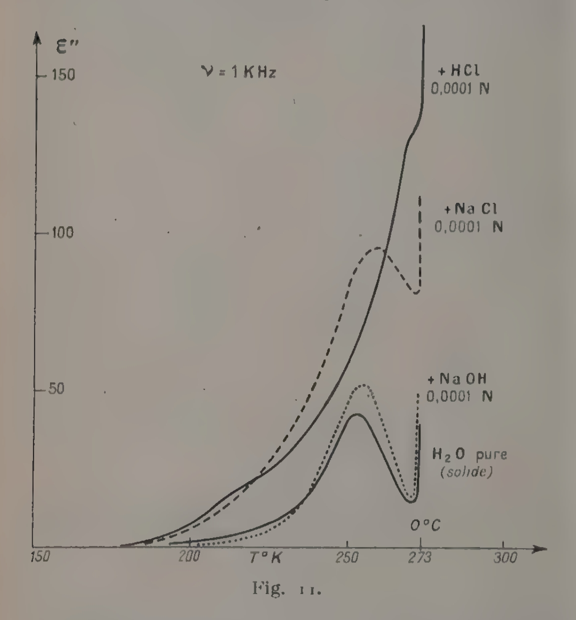


Fig. 11.

l'eau solide pourrait apporter une preuve du rôle des défauts de réseau. Nous avons abordé ce problème à la suite des expériences que résume la figure 3 : Nous avons mesuré, pour la fréquence 1 kHz, *l'absorption de solutions aqueuses congelées* 0,0001 *Normale de* NaCl, HCl *ou* NaOH; c'est ce que montre la figure 11.

Malgré la très faible quantité d'impureté ajoutée, les courbes obtenues montrent des variations considérables, à la fois de l'absorption Debye et de l'aborption par porteurs libres; on pourrait être tenté de penser que les modifications de l'absorption Debye ne sont qu'apparentes et dues aux modifications de la conductibilité ionique. De nouvelles expériences sont nécessaires à ce sujet mais, dès maintenant, on peut remarquer que les résultats de Humbel, Jona, Scherrer (*fig.* 2) ne semblent pas confirmer cette interprétation; d'autre part, nous voulons indiquer (sous réserves de nouvelles expériences) que nous avons cru déceler, dans certains cas, *deux bandes* de Debye au lieu d'une (*fig.* 3 et 11).

c. Il convient de rapprocher ces recherches en ondes kilométriques sur eau solide + sels de celles, en ondes centimétriques, sur eau liquide + sels, de Saxton-Lane, Hasted et coll. etc., [47], [63].

d. Nous tenons à souligner que ces expériences *préliminaires* ouvrent la voie à de nouvelles recherches, tant sur la théorie des diélectriques que sur le problème des électrolytes : étude des *solutions électrolytiques congelées* et non plus à l'état liquide.

II. — L'eau liée dans le réseau cristallin.

Les données expérimentales relatives au problème de l'eau liée dans un réseau cristallin sont encore très insuffisantes; aussi nous limiterons-nous à exposer ces quelques données, de façon aussi complète que possible, sans pouvoir encore en tirer de conclusion théorique.

1. Mesures en ondes centimétriques. — A notre connaissance, les seuls travaux effectués à ce sujet sont ceux de Rennes [20] à [32], [59]. Renvoyant à ces publications (et notamment à [32]), nous rappellerons seulement ceci : nous avons montré que, pour les sels à l'état de poudre, renfermant de nombreuses molécules d'eau de cristallisation, l'*absorption en ondes centimétriques est sensiblement nulle à la température ordinaire* (*ex.* : BrNa, 2 H_2O; $S_2O_3Na_2$, 5 H_2O; SO_4Cu, 5 ou 1 H_2O, etc.). De ce résultat et de ceux exposés dans les première et troisième parties, nous tirerons cette règle : Il est *aisé de distinguer eau libre, eau de cristallisation et eau adsorbée. En ondes centimétriques, l'eau libre absorbe à la température ordinaire, mais pas au-dessous de* 0° C; *l'eau de cristallisation n'absorbe ni au-dessus ni au-dessous de* 0° C [5]; *l'eau adsorbée absorbe aussi bien au-dessus qu'au-dessous de* 0° C.

Rohmer, seul [59], et en collaboration avec l'un de nous [31], a appliqué cette remarque à *l'examen de l'état de l'eau dans les sels : voir* [32] et [31] pour les mélanges NaCl + H_2O et la question des faux équilibres. La figure 12 montre l'application des mesures en ondes centimétriques à l'étude de l'hygro-

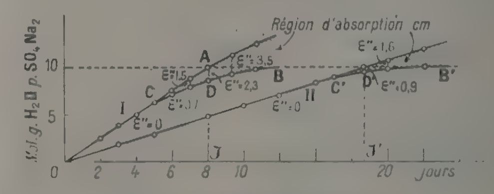


Fig. 12 (d'après Rohmer).

scopicité de sels : sulfate de sodium anhydre en présence de vapeur d'eau, en fonction du temps; pour plus de détails se reporter au travail de Rohmer [59].

[5] Le cas des aluns semble faire exception à cette règle : l'un de nous a montré [20] que *les aluns de* Fe—NH_4 et Al—NH_4 *présentent respectivement un maximum d'absorption vers* 188 *et* 177 °K. Comme il a été indiqué [26], ce maximum correspond au *prolongement dans le domaine centimétrique des résultats de Guillien* [35] *en ondes kilométriques* dont il sera question plus loin (voir *fig.* 13 et 14).

2. Mesures en ondes kilométriques et l'eau de cristallisation. — Les données expérimentales sur l'absorption en ondes kilométriques des sels renfermant de l'eau de cristallisation sont particulièrement insuffisantes : selon un travail déjà ancien de Errera et Brasseur [19], divers sels présenteraient en fonction de la fréquence, à la température ordinaire, une *absorption du type Debye* : $SO_4Cu, 5\ H_2O$; $MgPt\ (CN)_4, 7\ H_2O$, etc. Par contre, des recherches inédites de Meinnel [53] sur $SO_4Cu, 5\ H_2O$, de Chapelle-Galy [11], sur $BaCl_2, 2\ H_2O$; SO_4Li_2, H_2O; $SO_4Be, 4\ H_2O$, etc. ne semblent pas montrer d'anomalie diélectrique du type Debye [1] pour des fréquences voisines de 1 à 10 kHz; mais ces expériences sont à reprendre dans un plus vaste domaine de fréquences et de températures.

Cependant, les recherches sur *les aluns* sont plus avancées et ont permis à Guillien [35] de mettre en évidence de façon certaine l'existence d'une absorption Debye; c'est ce que montre la figure 13 qui groupe pour $Fe\ NH_4(SO_4)_2, 12\ H_2O$, les données de

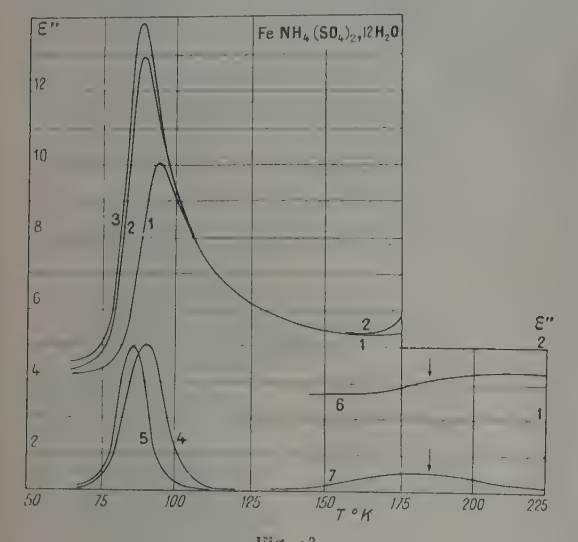


Fig. 13.

GUILLIEN : Courbe 1, constante diélectrique ε' de l'alun de fer et d'ammonium fondu, pour la fréquence $4{,}79 \cdot 10^5$; Courbe 2 : *id.* pour la fréquence 69.200; courbe 3, *id.* pour la fréquence zéro; courbe 4, absorption électrique ε'' pour la fréquence $4{,}79 \cdot 10^5$; 5, *id.* pour la fréquence 69.200.

M. FREYMANN : Courbe 6, constante diélectrique pour 9 560 MHz; courbe 7, absorption pour 9560 MHz.

Guillien [35], en ondes kilométriques, et de l'un de nous [20], en ondes centimétriques.

Pour $AlNH_4(SO_4)_2$, 12 H_2O, la représentation $\text{Log}\,\nu_c\left(\frac{1}{T}\right)$ de la figure 5 [2], permet d'ailleurs de rassembler ces diverses données expérimentales et de trouver pour le *terme A une valeur assez voisine de celle trouvée pour l'eau libre*, liquide ou solide. Bien qu'il puisse s'agir d'une simple coïncidence, ceci serait un argument contre l'attribution de l'absorption Debye à la présence du groupement NH_4. Un autre argument qui contribuerait à faire attribuer l'absorption Debye à la présence des molécules d'eau de cristallisation, c'est que Guillien signale une absorption (d'ailleurs beaucoup plus faible (0,02 au lieu de 2)] pour le sulfate double $AlK(SO_4)_2$, 12 H_2O (qui ne renferme pas NH_4).

L'effet de la déshydratation de sels renfermant de l'eau de cristallisation a été examiné par Kiriyama et Ibamoto [43] pour SO_4Cu, 5 H_2O et SO_4Ca, 2 H_2O. La figure 14 résume leurs résultats : on notera la

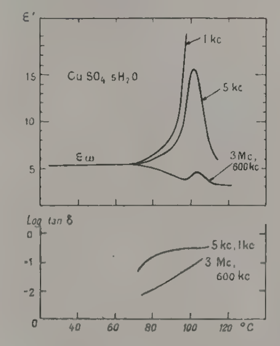


Fig. 14 (d'après Kiriyama et Ibamoto).

montée brusque de la constante diélectrique quand se produit le départ d'eau.

3. Mesures en ondes kilométriques et le rôle des traces d'eau dans les sels. — Nous avons montré, par la figure 11, le rôle de traces de sel dans l'eau solide; voyons maintenant (inversement) le rôle de traces d'eau dans un sel solide, problème qui va souligner, une fois encore, le rôle des défauts de réseau du type impureté chimique. Nous traiterons ici cette question bien qu'on pourrait l'apparenter à l'adsorption dont il sera question plus loin.

Nous sommes ici en présence de deux résultats expérimentaux contradictoires : pour Guillien [37], des traces d'eau ($c = 0{,}00311$) sur KCl conduisent à un phénomène *du type Debye*, maximum de ε'' correspondant à une *inflexion de* ε'; c'est ce que montre la figure 15 pour la *fréquence* 13,6 MHz pour KCl [1].

Au contraire, pour Bayley [5], le phénomène *n'est pas du type Debye*. Comme le montre la figure 17, pour des traces d'eau (vide de la pompe à huile) sur NaCl, pour la *fréquence* 3 kHz, un maximum de ε'' correspond à un *maximum* de ε'.

(1) Mais Chapelle et Galy ont décelé pour SO_4Li, H_2O une élévation anormale de la constante diélectrique quand la température s'abaisse; il y aurait lieu de développer des recherches sur cet intéressant résultat qui toutefois, n'est pas lié, aux problèmes que nous abordons ici.

(2) Sur la figure 5 la courbe a été limitée vers $\frac{1}{T} = 0{,}015$; elle est rectiligne jusqu'à cette valeur. Mais des mesures de Guillien, à plus basse température, ont montré une chute brusque de la courbe vers 60° K pour $AlNH_4(SO_4)_2$, 12 H_2O et 85° K pour $FeNH_4(SO_4)_2$, 12, H_2O : il s'agit sans doute de points de transition de ces aluns [35], *voir* également 34 *ter*].

(1) Guillien [37] a examiné également d'autres composés renfermant des traces d'eau : CaF_2, ClO_4K, SO_4Hg_2, ainsi que saccharose et cellulose (*voir* plus loin).

Comme nous l'avons indiqué dans un précédent article [32] où les courbes sont reproduites, des recherches effectuées à Rennes, entre 5 et 80 kHz,

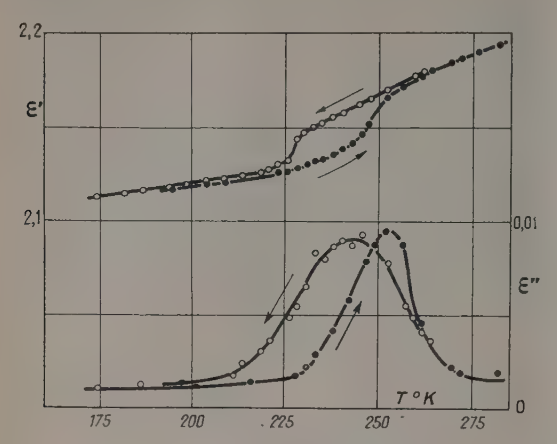


Fig. 15. — Traces d'eau sur KCl (Guillien).

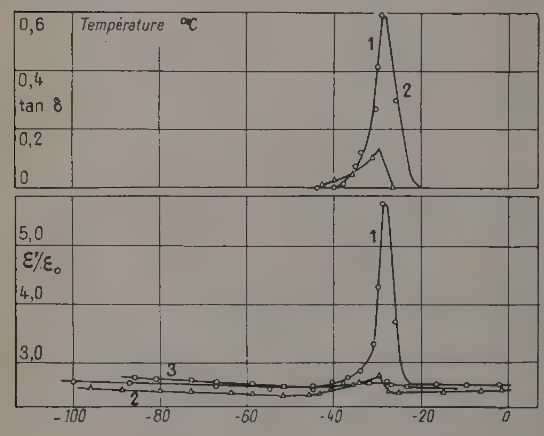


Fig. 16. — Traces d'eau sur NaCl (Bayley).

sur U_3O_8 [60], TiO_2 [17], NO_3NH_4 [53], etc. s'accordent avec le résultat de Bayley : maximum de ε'' correspondant à un maximum de ε'.

Les recherches de Bayley [5] ont apporté en outre (*fig.* 16) un résultat qui nous semble très important : le solide NaCl + H_2O, *refroidi au-dessous de* — 105° C, *présente le maximum de* ε''; *il ne le présente plus s'il est refroidi au-dessus de* — 105° C. Cette observation doit être rapprochée de celle d'Auty et Cole [2], relative à la glace pure, observation que nous avons rappelée dans la première partie (§ 2, D, *a*); nous pensons qu'elle jouera un rôle dans une interprétation des phénomènes faisant intervenir les défauts de réseau. Nous rappellerons le fait bien connu suivant : C'est par suite de *l'existence de liaisons hydrogène que l'eau a son point de fusion à* 0° C; s'il n'y avait pas d'anomalie dans la série H_2Te, H_2Se, H_2S, H_2O, *le point de fusion de l'eau serait voisin de* — 100° C. On comparera cette valeur à celle indiquée par Bayley.

III. — L'eau liée par adsorption sur les solides.

Le rôle des traces d'eau dans les sels, que nous venons de mettre en évidence, est peut-être lié au problème de l'adsorption sur les solides. Comme nous allons le rappeler, *l'absorption hertzienne constitue un procédé de choix pour l'étude de l'adsorption.* Les premiers travaux sur la question sont ceux de Guillien, en 1944 [37] (eau fixée sur la cellulose et sur les sels; de Girard et Abadie, en 1945 [34] (amidon, glycogène, gluten plus ou moins humides, à la température ordinaire). Rappelons également les publications de Mac Intosh et coll. [51], [51 *bis*], de Kurbatov [43^IV^], de Kurosaki [43^V^], de Palmer et coll. [56].

Mais, ce n'est que par l'étude systématique de l'absorption pour diverses teneurs en eau, en fonction de la fréquence et de la température, ainsi que par *le tracé de la courbe* $\mathrm{Log}\,\nu_c\left(\frac{1}{T}\right)$ que des résultats utilisables ont pu être acquis. Les recherches sur ce sujet ont été particulièrement développées d'une part, par Abadie, Charbonnière, Gidel, Girard, Guilbot [1] et, d'autre part, à Rennes. *Ces derniers travaux ayant été exposés précédemment* [32], nous ne donnerons ici que des résultats nouvellement acquis.

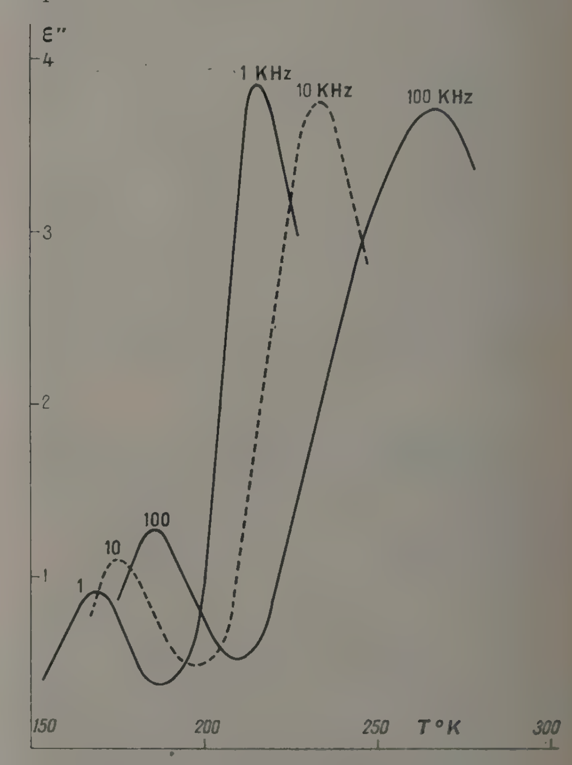


Fig. 17. — Eau sur gel de silice (25 pour 100).

1. **Mesures en ondes kilométriques.** — Étudiant l'eau absorbée *sur le gel de silice*, Mlle M. T. Rolland et R. Bernard [61], ont observé deux régions

d'absorption de la courbe $\varepsilon''(T)$: ces maxima sont situés par exemple à — 37 et — 97° C pour la fréquence 5 kHz et un échantillon particulier de silice (Actigel) renfermant 21 pour 100 d'eau. La figure 17 donne le résultat de mesures plus récentes [69] pour diverses fréquences et pour 25 pour 100 d'eau. (Pour l'influence de la teneur en eau *voir* [32] et [61]).

Étudiant l'eau adsorbée *sur l'amidon*, à —80° C, Abadie, Girard et coll. [1] ont observé également deux régions d'absorption de la courbe $\varepsilon''(\nu)$: vers 1 kHz et 0,3 MHz environ. La figure 18 donne

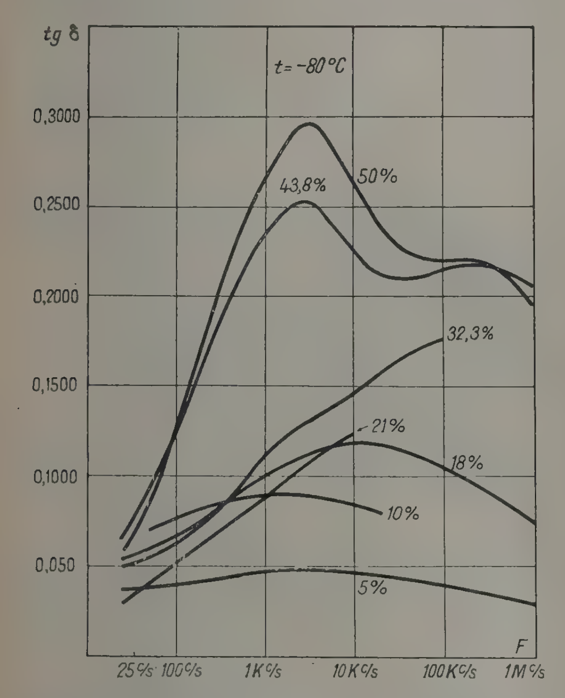


Fig. 18. — Absorption de l'amidon à divers taux d'hydratation à $t = -80°$ C (Abadie et coll. [1]; communication personnelle non publiée).

quelques résultats de ces auteurs (*voir* également [65 *bis*]).

Tiennot [69] avait fait la même étude de l'eau adsorbée sur l'amidon, mesurant l'absorption en fonction de la température, pour diverses fréquences; ses résultats sont résumés par la courbe $\text{Log}\, \nu_c \left(\frac{1}{T}\right)$ de la figure 5. Or on pourra remarquer que les données de Abadie, Girard et coll. tombent de façon satisfaisante sur cette courbe (⁹). Outre l'amidon, les auteurs précités [1] ont étudié également le maltose β et le glucose (¹⁰).

2. **Mesures en ondes centimétriques.** — Comme il a été indiqué par ailleurs [32], nous avons observé, à 9 560 MHz (3,14 cm), une forte absorption de l'eau adsorbée ***sur gel de silice ou sur alumine***; cette absorption présente un maximum vers la température ordinaire et ne s'annule pas à 0° C; elle croît à peu près

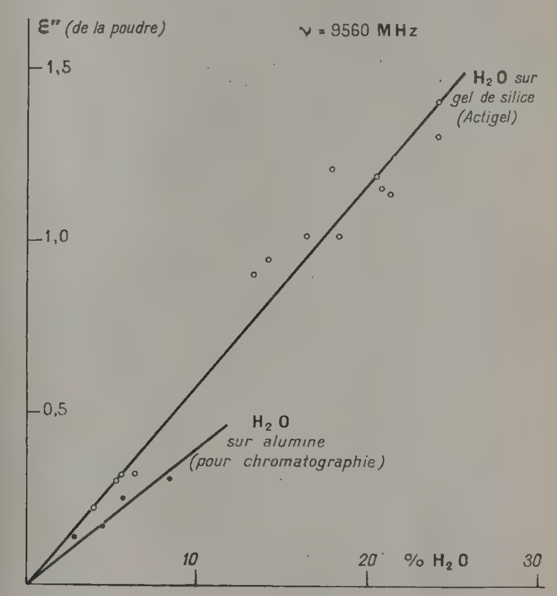


Fig. 19. — Des mesures récentes de Le Bot et Le Montagner précisent ces résultats (à paraître).

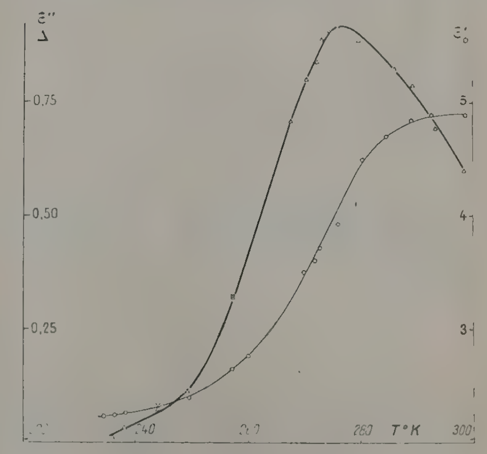


Fig. 20. — Actigel hydraté 21,7 pour 100, $\lambda = 10$ cm (Le Bot-Le Montagner).

linéairement en fonction de la teneur en eau, comme le montre la figure 19 (température : + 20° C).

(⁹) Nous tenons à remercier MM. Abadie, Charbonnière, Gidel, Girard, Guilbot de nous avoir communiqué ces résultats non publiés.

(¹⁰) Nous tenons à signaler ici la possibilité d'interpréter le résultat suivant de Abadie, Girard et coll. [1] : Le glucose déshydraté *cristallisé présente une absorption hertzienne très faible*, entre 1 et 100 kHz; par contre, *l'absorption du glucose déshydraté fondu est assez grande*. Nous pensons que l'on peut expliquer ainsi ce résultat : le glucose cristallisé, présentant peu de défauts de réseau, absorbe peu; car contre, le produit déshydraté *fondu présente de nombreuses imperfections physiques* résultant de la fusion [53].

Des mesures inédites de Le Bot et Le Montagner ont étendu ces recherches vers 3 000 MHz (*fig.* 20).

L'absorption en ondes centimétriques de l'eau adsorbée sur *l'amidon et la bentonite* a été décrite par ailleurs [32].

3. **Représentation** $\mathrm{Log}\,\nu_c\left(\frac{1}{T}\right)$ **des résultats précédents. Interprétation.** — On pouvait se demander si l'absorption que nous avions décelée en ondes centimétriques, vers la température ordinaire, était le prolongement de celle observée à basse température par Rolland-Bernard. Les mesures de Le Bot et Le Montagner à 10 et 1,25 cm ont levé le doute à ce sujet [50] : Comme le montre la figure 5 l'emploi de la *représentation* $\mathrm{Log}\,\nu_c\left(\frac{1}{T}\right)$ *permet de placer sur une même droite les divers points expérimentaux* [11]. Cette droite correspond, en ondes kilométriques, à la bande de plus basse température; pour l'autre bande, les mesures sont gênées par la nécessité de travailler à température élevée et par la modification des phénomènes d'adsorption qui en résulte.

On remarquera que la droite prolongée *pour* $\frac{1}{T} = 0$ *conduit à une valeur de A voisine de* 19 (alors que l'eau pure, liquide ou solide donne $A = 13$ à 14); et *cependant l'énergie d'activation* U = 12,5 kcal (déduite de la pente de la droite) *est voisine de celle de la glace* (U = 13 kcal). Toute interprétation théorique devra rendre compte de ces deux faits. Nous pensons que la conception des défauts de réseau pourra être utilisée, mais de nouvelles données expérimentales sont encore nécessaires.

IV. — Conclusion.

L'intérêt de ces recherches sur l'eau est double : pratique et théorique.

Du point de vue des *applications pratiques*, nous rappellerons que l'absorption (et la réflexion) de l'eau intéresse les techniques Radio et Radar; rappelons, outre [11 *bis*], les travaux de Saxton-Lane [47], [63], de Cuming [16] et, d'une façon plus générale, les nombreux travaux d'intérêt technique que l'on trouvera dans la collection du M.I.T. sur le Radar.

Du point de vue physicochimique, en renvoyant à une publication antérieure [32], nous citerons seulement les divers champs d'applications pratiques possibles basés sur la possibilité de distinguer eau libre et eau liée : en *chimie minérale*, prise du plâtre et du ciment, état de l'eau dans les argiles et les terres [45 *bis*], étude des phénomènes d'adsorption de l'eau et des adsorbants en général. En *chimie organique et en biologie* : étude de l'eau fixée sur la cellulose, humidité des bois (Takeda [68]), du papier, des farines, etc. [43 *ter*], [65 *bis*], [70 *bis*]; étude de l'eau fixée dans les végétaux (eau des plantes ne se congelant pas à — 20° C); rôle de l'eau dans les tissus animaux (Hasted et coll. [10], [39]; Cook [15]; Laird [44], etc.). On sait que la distinction entre eau libre et eau liée constitue pour le biologiste un important problème que les techniques classiques résolvent difficilement; il y a donc là un vaste champ de recherches à peine exploré actuellement.

Du point de vue *théorique*, les recherches récentes permettent donc d'envisager le problème de l'eau sous un jour nouveau : celui des défauts de réseau; il est certain que ce point de vue pourra être critiqué. On ne saurait nier cependant qu'il *suggère de nouvelles et nombreuses expériences* (relatives notamment à l'introduction d'imperfections chimiques). Et si cette façon de voir était confirmée, elle aurait le grand avantage de *faire rentrer dans un cadre unique des phénomènes en apparence aussi différents que l'absorption hertzienne des cristaux ioniques, des semi-conducteurs et de l'eau, la théorie des solutions électrolytiques congelées, la luminescence des solides, le problème des semi-conducteurs, l'absorption infrarouge de certains solides, l'effet photoélectrique, les phénomènes d'adsorption dans les solides, la structure des verres, le mécanisme de la formation de l'image photographique*, etc. De toute façon, il est incontestable que l'absorption hertzienne pourra désormais être utilement appliquée à l'examen de ces divers problèmes, conjointement avec les méthodes déjà classiques.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1953.

[11] Par suite, les courbes relatives à l'eau adsorbée et à l'eau liquide sont nettement distinctes (*fig.* 5); *il y a coïncidence accidentelle de la région d'absorption (ondes cm) vers la température ordinaire.*

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Abadie P., Charbonnière R., Gidel A., Girard P. et Guilbot A. — Communication au Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître *J. Chim. Phys.*).

[2] Auty R. P. et Cole R. H. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1309.

[3] Bauer E. — *Cahiers de Physique*, 1945, **27**, 33; 1944, **20**, 1; 1944, **21**, 37.

[4] Bauer E. et Magat M. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7**, **8**, D 341.

[5] Bayley S. T. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 518.

[6] Bernard R. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1951 (tirage limité).

[6 *bis*] Bielansky A. — *Bull. Int. Acad. Polon.*, 1950, **10**, 35.

[7] Bottcher C. J. F. — Theory of electric polarisation (1 vol., Elsevier, 1952).

[8] Breckenridge R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 959 et 1950, **18**, 913.

[9] Breckenridge R. G. — Imperfections in nearly perfect crystals (Wiley, 1952, p. 219).

[9 *bis*] Bruma, Dalbert, Reinisch et Magat. — Colloque Changements de phase, Paris, juin 1952.

[10] Buchanan T. J., Haggis G. H., Hasted J. B. et Robinson B. G. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1952, **213**, 379.

[11] Chapelle J. et Galy A. — Communications au Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître *J. Chim. Phys.*); voir *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2274.

[11 *bis*] Chatterjee S. K. et Sreekantan B. V. — *Indian J. Phys.*, 1949, **23**, 273 et 1950, **24**, 143.

[12] Cole K. S. et Cole R. H. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.

[13] Collie G. H., Hasted J. B. et Ritson D. M. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 145.

[14] COLLIE G. H., RITSON D. M. et HASTED J. B. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 129.
[15] COOK H. F. — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1952, **3**, 249; *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 751.
[15 *bis*] COWNIE A. et PALMER L. S. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 295.
[16] CUMMING W. A. — *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 768.
[17] DANIEL E. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1953 (tirage limité).
[18] DAY J., FREYMANN Mme M. et FREYMANN R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1013.
[18 *bis*] ERRERA J. — *J. Physique Rad.*, 1924, **5**, 304.
[19] ERRERA J. et BRASSEUR. — *Physik Z.*, 1933, **34**, 368 et 1931, **32**, 369, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 687.
[19 *bis*] EYRING H. — The theory of rate processes (1 vol., New-York, 1941).
[20] FREYMANN Mme M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1449.
[21] FREYMANN Mme M. et FREYMANN R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 2094.
[22] FREYMANN Mme M. et FREYMANN R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 401 et 1096.
[23] FREYMANN Mme R. et FREYMANN R. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1970.
[24] FREYMANN Mme M. et FREYMANN R. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 589 et *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1125; *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 203; *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1256.
[25] FREYMANN Mme M., FREYMANN R. et LE BOT J. — *J. Physique Rad.*, 1948, **8**, 1, 29 et 45.
[26] FREYMANN Mme M., ROLLAND Mlle M. T. et FREYMANN R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2312.
[27] FREYMANN R. — Les ondes hertziennes et la structure moléculaire (2 vol., Hermann, Paris, 1936).
[28] FREYMANN R. — *Physica*, 1951, **17**, 328.
[29] FREYMANN R. — Étude des changements de phase (Colloque Changements de phase, Paris, juin 1952).
[30] FREYMANN R. — *Onde Électrique*, octobre 1950 et décembre 1952.
[31] FREYMANN R. et ROHMER R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 951.
[32] FREYMANN R. — Communication Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître *J. Chim. Phys.*, oct. 1953).
[33] FROLICH H. — Theory of diélectrics (1 vol., Oxford University Press, 1949).
[33 *bis*] GARLICK et GIBSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **188 A**, 485.
[34] GIRARD P. et ABADIE P. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 40; *J. Chim. Phys.*, 1945.
[34 *bis*] GRANIER J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **179**, 1314.
[34 *ter*] GRIFFITH S. T. H. E. et POWELL J. A. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 289.
[35] GUILLIEN R. — *Cahiers de Physique*, 1942, **11**, 17.
[36] GUILLIEN R. — *Ann. Physique*, 1942, **17**, 238 et 334.
[37] GUILLIEN R. — *Cahiers de Physique*, 1944, **23**, 43.
[38] HAGGIS G. H., BUCHANAN T. J. et HASTED J. B. — *Nature*, 1951, **167**, 607.
[39] HAGGIS G. H., HASTED J. B. et BUCHANAN T. J. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1452.
[40] HASTED J. B. — Communication au Colloque du C.N.R.S., Paris, juin 1953 (à paraître *J. Chim. Phys.*).
[40 *bis*] HASTED J. B., HAGGIS G. H. et HUTTON P. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 577.
[41] HASTED J. B., RITSON D. M. et COLLIE C. H. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1.
[41 *bis*] HENISCH H. K. — Semi conducting materials (Butterworths Sc. Publications, 1951).
[42] HUMBEL F., JONA F. et SCHERRER P. — *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, 17.
[43] KIRIYAMA R. et IBAMOTO H. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1952, **25**, n° 5 et 1953, **26**, n° 2.
[43 *bis*] KITTEL C. — Introduction to solid state Physic (1 vol., Wiley, New-York, 1953).
[43 *ter*] KREMEN S. S. J. — *Amer. Leather Chemists*, 1949, **44**, 774; *Bull. Anal. C.N.R.S.*, 1950, **11**, 35135.
[43IV] KURBATOV L. N. — *Z. Khem. S.S.S.R.*, 1950, **24**, 899.
[43V] KUROSAKI S. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1950, **71**, 522.
[44] LAIRD E. R. — *Canadian J. Phys.*, 1952, **30**, 663.
[45] LAMB J. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 238.
[46] LAMB J. et TURNEY A. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 272.
[47] LANE J. A. et SAXTON J. A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **213**, 400 et 473; 1952, **214**, 531.
[48] LANGEVIN S. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1952 (tirage limité).
[49] LE BOT J. et LE MONTAGNER S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 862.
[50] LE MONTAGNER S. et LE BOT J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1017.
[50 *bis*] LOB E. — *Hoch Frequenz Technik*, 1943, **61**, 35.
[51] MAC INTOSH R., JOHNSON H. S. MAC LEOD N. et HOLLIES N. — *Canadian J. Research*, 1947, **25**, 566.
[51 *bis*] MAC INTOSH R., RIDEAL E. K. et SNELGROVE J. A. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, **208**, 292.
[52] MAGAT M. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 93.
[53] MEINNEL J. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1949 (tirage limité); *J. Physique Rad.*, 1953, **14**.
[54] MOTT N. F. et GURNEY R. W. — Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford University Press, 1940).
[54 *bis*] MURPHY E. J. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1516; *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 396.
[55] OPLATKA G. — *Helv. Phys. Acta*, 1933, **6**, 198.
[56] PALMER L. S. CUNLIFFE A. et HOUGH J. M. — *Nature*, 1952, **170**, 796.
[57] POWLES J. G. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1302.
[58] POWLES J. G. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 121; *Nature*, 1950, **165**, 686.
[59] ROHMER R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 864.
[60] ROLLAND Mlle M. T. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1951 (tirage limité).
[61] ROLLAND Mlle M. T. et BERNARD R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1098.
[62] SACK R. A. — *Austral. J. Sc. Res.*, A, 1952, **5**, 135.
[63] SAXTON J. A. et LANE J. A. — *Phys. Roy. Meteor. Soc. Reports*, 1947, p. 278-325; *Nature*, 1949, **163**, 871 (*voir* également LANE).
[64] SCHELMANN. — *Ph. D. Thesis* (Princeton, 1951), cité par AUTY et COLE.
[65] SEITZ F. — Théorie moderne des solides (1 vol., Masson, 1949).
[65 *bis*] SLEVOGT K. E. — *Störke Dtsch.*, 1952, **4**, 117; *Bull. Anal. C.N.R.S.*, 1953, **14**, 3322.
[66] SHOCKLEY W. — Electrons and Holes in semi-conductors (Van Nostrand, 1951).
[66 *bis*] SMOLUCHOWSKY. — Phase transformation in solids (Wiley, New-York, 1952).
[67] SMYTH et HITCHCOCK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4631 et 1933, **55**, 1830.
[68] TAKEDA M. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 169.
[69] TIENNOT. — Diplôme d'Études Supérieures, Rennes, 1952 (tirage limité).
[70] TRUBY F. K. — *Bull. Amer. Phys. Soc.* 1952, **27**, 20.
[70 *bis*] WEIR C. E. — *J. Bur. Stand J. Research*, 1952, **48**, n° 5.
[71] WINTSCH H. — *Helv. Phys. Acta*, 1932, **5**, 126.

Note ajoutée à la correction des épreuves. — Signalons l'intéressant travail sur l'eau adsorbée de Kan-Ichi Kamiyoshi et Takeshi Odake (*J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1295); les discussions du Colloque de Marburg-Lahn d'octobre 1953 et l'important Mémoire de Baruch et Low (*Bull. Researth Council of Israel*, Weizmann Memorial Issue, 1953, **3**, 31).

L'EFFET PHOTODIÉLECTRIQUE.

Par JEAN ROUX,

Laboratoire de Luminescence (P. C. B.). Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — L'effet photodiélectrique se présente comme une variation de la capacité et des pertes diélectriques d'un condensateur dont le diélectrique est une poudre phosphorescente cristalline, quand on irradie le phosphore avec des radiations susceptibles d'agir sur la phosphorescence des cristaux. Contrairement à ce qu'on a cru longtemps, la plupart des phosphores cristallins donnent lieu à cet effet. En général, la variation de capacité suit d'assez près la phosphorescence. L'ampleur de l'effet dépend beaucoup de la nature du phosphore, de sa préparation, et est fortement affectée par la nature et l'intensité des radiations excitatrices, l'intensité et la fréquence du champ électrique appliqué pour mesurer la capacité. Quand on fait cesser l'excitation, on observe un « déclin » de l'effet photodiélectrique sensiblement parallèle au déclin de la phosphorescence. La coexistence presque constante de la phosphorescence et de l'effet photodiélectrique conduit à supposer une relation intime entre les deux phénomènes : on attribue le plus souvent l'effet photodiélectrique à la polarisation des pièges ayant capté un électron. Toutefois, un doute plane encore aujourd'hui, au moins dans certains cas, sur la variation effective des propriétés diélectriques du cristal, car un grand nombre d'effets peuvent s'expliquer par la présence de photoconductibilité, jointe à l'hétérogénéité du diélectrique.

I. **Généralités.** — 1. L'effet photodiélectrique est la modification des propriétés diélectriques d'une substance quand celle-ci est soumise à l'influence de certaines radiations. Cet effet n'a généralement été constaté que sur des substances phosphorescentes cristallines, et les radiations qui provoquent des modifications diélectriques sont aussi susceptibles d'agir sur la phosphorescence. Il est intéressant de connaître la raison de la concomitance de ces deux phénomènes, et de savoir dans quelle mesure l'étude de l'un peut donner des informations sur le mécanisme de l'autre.

L'objet de cet article est de résumer les faits expérimentaux relatifs à l'effet photodiélectrique et d'examiner les interprétations auxquelles ils ont donné lieu.

D'une façon générale, l'effet photodiélectrique se manifeste sous la forme d'une variation de la capacité et des pertes diélectriques d'un condensateur dont le diélectrique est constitué par de la poudre phosphorescente. Il est évident que la structure hétérogène du diélectrique rend délicate l'interprétation des résultats expérimentaux; aussi est-il regrettable que l'étude des pertes diélectriques ait été systématiquement écartée d'un grand nombre de travaux.

Dans la littérature allemande, l'effet photodiélectrique est désigné comme une variation de la constante diélectrique du phosphore (Dielektrizitätskonstantenänderung), quelquefois sous le nom de DK-effekt; les chercheurs de langue anglaise disent « dielectric change », ou « dielectric loss change »; les Mémoires de langue russe parlent de variation de perméabilité diélectrique.

Toutefois, ainsi qu'on le verra plus loin, certains auteurs estiment que les phénomènes observés ne doivent pas être attribués à une variation de la constante diélectrique de la substance phosphorescente, mais à un effet de photoconduction. Aussi parlerai-je dans ce Mémoire, afin d'éviter toute ambiguïté, de la capacité et des pertes diélectriques du condensateur photosensible, ou encore de la variation de ces quantités par rapport à la valeur qu'elles prennent quand le phosphore n'est pas excité; ceci même dans le cas où les Mémoires originaux expriment les résultats comme des variations de la constante diélectrique du cristal. De même, les figures que l'on trouvera dans cet article ne sont qu'une reproduction schématique de celles qui se trouvent dans les Mémoires originaux. Je désignerai par ΔC la variation de capacité du condensateur photosensible consécutive à l'excitation du phosphore, considérant cette quantité comme positive dans le cas où la capacité est plus grande quand le phosphore est excité que quand ce dernier ne l'est pas (ce qui est le cas général).

L'effet photodiélectrique a été mis en évidence pour la première fois par Gudden et Pohl [5]. Cependant, il convient de citer ici deux Mémoires qui ne se rattachent à ce phénomène que de façon incertaine, mais n'en sont pas moins considérés par certains auteurs comme étant à l'origine de la découverte de cet effet. D'une part, un Mémoire de Lenard et Saeland [1] rend compte d'expériences sur la photoconduction du courant continu dans certains phosphores; l'un de ceux-ci, un CaS—Bi, présentait des anomalies qui ont été attribuées par les auteurs à de mauvais contacts entre cristaux, venant perturber l'effet d'une photoconductibilité normale, mais ces anomalies auraient pu faire penser à une variation de la capacité de la cellule. D'autre part, Lenard remarque simplement dans un autre Mémoire [2] que la constante diélectrique prévue par lui pour ZnS—Cu devrait être 13,1 alors qu'un de ses collaborateurs a trouvé expérimentalement 8,07; mais cette dernière valeur a été confirmée par la suite, au moins approximativement, par Gudden et Pohl [5], puis par Wilde [11] qui ont trouvé respectivement 7,2 et 7,25 au moyen de mesures faites dans l'obscurité, tandis que les prévisions de Lenard s'appliquaient à des phosphores excités.

Toutefois, ce sont B. Gudden et R. W. Pohl qui ont publié en 1920 la première étude systématique de l'effet photodiélectrique [5].

2. Dispositifs expérimentaux. — Le problème technique de l'irradiation du diélectrique a été résolu, soit en éclairant ce dernier par la tranche (les radiations excitatrices se propageant perpendiculairement aux lignes de forces du champ électrique), soit en utilisant une électrode transparente. Gudden et Pohl ont adopté la première solution [5], en utilisant un condensateur dont les armatures étaient deux lames métalliques (*fig.* 1 *a*) longues de quelques centimètres, larges de quelques millimètres, épaisses

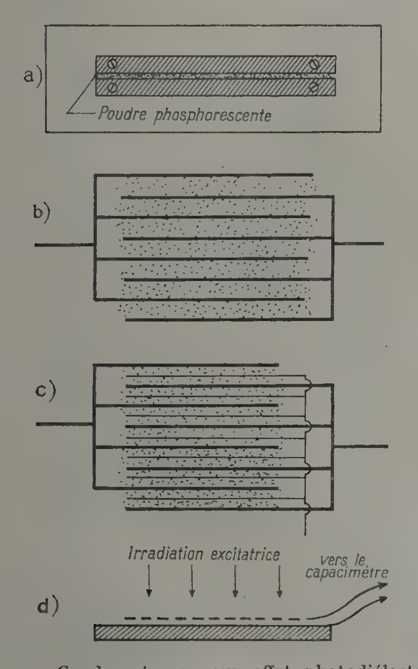


Fig. 1. — Condensateurs pour effet photodiélectrique.

a. Modèle de Gudden et Pohl [5]; *b.* Condensateur en forme de double peigne [7], [9], [11]; *c.* Modèle permettant de superposer un champ électrique auxiliaire au champ de mesure [10]; *d.* Condensateur à armature transparente.

d'environ 1 mm, fixées parallèlement sur une lame de mica, avec un écart de quelques dixièmes de millimètre entre elles. La poudre phosphorescente, du sulfure de zinc activé par environ un dix-millième de cuivre, était introduite dans la rainure en exerçant une légère pression, et pouvait être éclairée par l'image d'une fente de monochromateur.

Une variante du dispositif précédent consistait à utiliser un condensateur en forme de double peigne, chaque peigne constituant une armature; bien entendu, l'épaisseur de l'ensemble devait être suffisamment faible pour permettre l'excitation de la totalité de la poudre [7], [9], [11].

Enfin, l'armature transparente utilisée par certains auteurs pouvait être une lame de verre semi-argentée [45], une lame de quartz sur laquelle avait été tracée une grille de graphite [42] ou simplement une toile métallique très fine [20]. Il ne semble pas que le verre conducteur ait été employé, même dans les travaux modernes.

Les mesures de capacité (et, le cas échéant, de pertes diélectriques) ont quelquefois [20], [45] été faites au moyen de ponts du type pont de Wagner, le plus souvent au moyen d'un capacimètre à battements. On sait qu'un tel appareil met en jeu deux hétérodynes, dont l'une oscille à fréquence fixe et sert de référence; dans le circuit oscillant de l'autre est placé un condensateur variable étalonné, en dérivation duquel on peut connecter le condensateur à étudier; la mesure se fait en s'efforçant de faire osciller la seconde hétérodyne à la même fréquence que la première, en agissant sur le condensateur variable; des variations de capacité de ce dernier, on déduit celles du condensateur en cours d'étude. Les pertes diélectriques de ce condensateur, sont mesurées par la puissance dépensée dans ce dernier. Bien que les mesures faites dans ces conditions soient beaucoup moins précises que celles qu'on pourrait faire à l'aide d'un pont de Wagner, l'emploi d'un capacimètre à battements est mieux adapté à l'étude de l'effet photodiélectrique en raison de la rapidité des mesures, ce qui permet de suivre l'évolution du phénomène dans le temps.

3. Les travaux qui ont concouru à la connaissance de l'effet photodiélectrique peuvent être classés historiquement en trois périodes distinctes :

1° Une période initiale, comprenant les travaux de Gudden et Pohl, et ceux qui en sont directement issus; ces travaux sont caractérisés par l'unicité de la substance photodiélectrique (ZnS—Cu) et par la seule étude des variations de la capacité;

2° Une période intermédiaire, dominée par l'école Lenard, et caractérisée par l'accumulation des faits expérimentaux, la multiplicité des substances douées de l'effet photodiélectrique; presque rien n'est dit sur les pertes diélectriques;

3° Les travaux récents reflètent plus que les précédents le souci de rapprocher l'étude de l'effet photodiélectrique de travaux théoriques et expérimentaux sur les diélectriques ordinaires et les semi-conducteurs; aussi l'étude des pertes diélectriques y tient-elle une place importante.

II. **Premiers travaux.**

— Les Mémoires dont il est question dans ce paragraphe ne concernent que les variations de capacité de condensateurs dont le diélectrique était le phosphore ZnS—Cu, préparé suivant la technique de Lenard (1). Les pertes diélectriques n'ont pas été mesurées.

Dès les premières mesures, Gudden et Pohl ont constaté la forte influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice [5]. En opérant à 4 360 Å, de

(1) Quelques mesures faites par Gudden et Pohl [6] sur ZnS—Mn et ZnS—U ont donné un résultat négatif, sans doute par suite du manque de sensibilité de l'appareillage utilisé.

façon à provoquer un effet important, ils ont constaté les faits suivants :

a. La mesure de la capacité du condensateur garni de ZnS—Cu non excité permettait d'attribuer aux cristaux une constante diélectrique de 7,2, compte tenu de la structure hétérogène du diélectrique.

b. Quand on irradiait le diélectrique, la capacité augmentait lentement parallèlement à la brillance du phosphore.

c. Après 1 mn d'excitation environ, la capacité atteignait une valeur stable.

d. Cette dernière valeur dépendait de l'éclairement du phosphore. Elle croissait en même temps que l'éclairement tant que celui-ci n'était pas trop fort, mais tendait asymptotiquement vers une valeur de saturation si l'éclairement devenait suffisamment grand. Pour $\lambda = 4\,360$ Å, la capacité maxima était environ deux fois plus grande que la capacité du condensateur non excité, dans les conditions de la mesure (à la fréquence de 3 MHz).

e. La suppression de la lumière excitatrice entraînait le retour progressif de la capacité à sa valeur primitive, en même temps que la brillance du phosphore tendait vers zéro.

f. En modifiant la longueur d'onde de la lumière excitatrice, la valeur de saturation variait beaucoup. Gudden et Pohl ont ainsi pu tracer une courbe de répartition spectrale de l'effet photodiélectrique, en représentant les variations de ΔC maximum obtenu à la même fréquence de mesure, en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe présentait un maximum aigu vers 4 000 Å.

Tous ces résultats étaient parfaitement reproductibles, même quand on passait d'une préparation à une autre, en respectant la composition du phosphore.

La courbe de répartition spectrale de l'effet photodiélectrique donnée par ces auteurs a la même allure que celle de la photoconductibilité en courant continu [6] et présente un maximum à la même longueur d'onde. Ce maximum coïncide approximativement avec un minimum de la courbe d'excitation de la phosphorescence de longue durée (Dauerprozess) que Lenard attribue à ce phosphore.

Breunig [13] a généralisé ce résultat de Gudden et Pohl à un domaine spectral plus étendu et a constaté la présence d'autres maxima d'excitation de l'effet photodiélectrique, moins prononcés que celui de 4000 Å, mais qui coïncident avec des minima que Lenard attribue à la courbe d'excitation du Dauerprozess. La figure 2 résume ces résultats.

D'après Breunig, la position et la perceptibilité des maxima d'excitation de l'effet photodiélectrique n'est pas influencée par l'épaisseur de la couche phosphorescente, ni par la proportion de luminogène dans le phosphore. Toutefois, le phénomène est d'autant plus important que la composition du phosphore est plus proche de celle du « phosphore normal » dans la terminologie de Lenard, celle qui donne le meilleur rendement lumineux.

Gudden et Pohl ont constaté en outre que l'effet photodiélectrique pouvait être excité par des radiations de longueur d'onde trop grande pour exciter la phosphorescence [5] sans pouvoir expliquer ce résultat; aujourd'hui la relation entre cette constatation et le phénomène de stimulation infrarouge s'impose.

L'intensité du champ électrique alternatif nécessaire à la mesure de la capacité ne semblait pas avoir d'influence sur le résultat trouvé, quand elle variait entre 500 et 15 000 V/cm. Mais l'effet diminuait quand la fréquence du champ augmentait entre 0,10 et 1 MHz [7].

L'action de la température sur l'effet photodiélectrique a été étudiée par Wilde [11] et par Herweg [9]

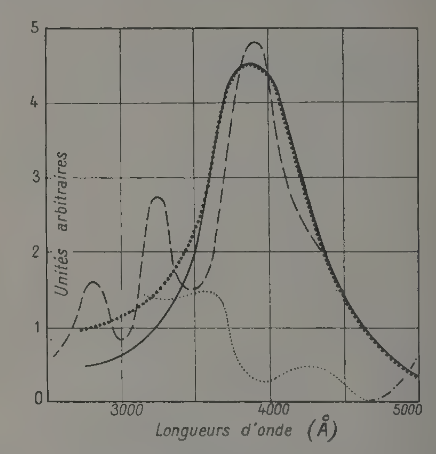


Fig. 2. — Effet photodiélectrique, photoconductibilité et phosphorescence de ZnS—Cu, en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

——— Effet photodiélectrique d'après Gudden et Pohl (ΔC maximum obtenu à 3 MHz à la température ambiante) [5]; — — —, Effet photodiélectrique d'après Breunig [13]; ··············, Photoconductibilité en courant continu d'après Gudden et Pohl [6]; ...., Intensité de la lumière phosphorescée d'après Lenard [5]; -·-·-·-, Répartition spectrale de la lumière émise au titre de la phosphorescence de longue durée d'après Lenard [5].

avec des radiations excitatrices de $\lambda = 4\,360$ Å. Tous deux ont constaté un maximum d'effet au voisinage de 140° C. Au-dessus de cette température, l'effet photodiélectrique décroissait rapidement; de même, au-dessous de 140° C, l'effet était d'autant moins fort que la température était plus basse, et Herweg n'a plus trouvé d'effet mesurable à — 170° C. Le maximum de ΔC était indépendant de la fréquence de mesure. Toutefois, ces auteurs ont opéré dans un intervalle trop étroit (0,15 à 0,50 MHz) pour que cette indépendance puisse être retenue de façon définitive. Le parallélisme entre la phosphorescence et l'effet photodiélectrique est souligné à plusieurs reprises. Gudden et Pohl suggèrent, pour expliquer l'action de la température, l'existence de deux processus antagonistes [8] : l'un serait la variation de mobilité des électrons, l'autre la variation du nombre de centres excités, toutefois, cette dernière supposition doit être abandonnée aujourd'hui.

Un champ électrique constant superposé au champ alternatif nécessaire à la mesure de la capacité photosensible entraîne un affaiblissement de l'effet photodiélectrique. Opérant avec un champ alternatif de 300 V/cm, 1 MHz, Herweg [10] a fait varier le champ continu de 0 à 16 000 V/cm : il a constaté que la quantité suivante (représentant l'effet inhibiteur du champ constant)

$$\frac{C \text{ sous excit. sans champ const.} - C \text{ sous excit. avec champ const.}}{C \text{ sous excit. sans champ const.} - C \text{ non excitée}}$$

croissait linéairement en fonction du champ constant appliqué, avec une abscisse à l'origine voisine de 1300 V/cm. Cet effet inhibiteur pouvait atteindre 30 pour 100 pour un champ auxiliaire de 16 000 V/cm; le même effet se produisait 2 mn après la cessation de l'excitation, mais l'influence inhibitrice du champ était moins importante; le résultat de l'expérience est néanmoins intéressant, car il montre que l'action du champ est en relation avec la phosphorescence de longue durée, et non avec la fluorescence.

L'action d'une lumière rouge, non susceptible d'exciter la phosphorescence de ZnS—Cu, agissant indépendamment de l'irradiation excitatrice, a été étudiée successivement par Breunig [13] et par Goos [21]. Une irradiation rouge, superposée à l'irradiation excitatrice, diminue ΔC, comme elle diminue la luminescence du phosphore, et cet effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la longueur d'onde de la lumière excitatrice est plus grande. Agissant pendant le déclin de la phosphorescence, la lumière rouge accélère celui-ci, parallèlement à celui de l'effet photodiélectrique (*fig.* 3). Goos fait remarquer que le temps mis par la capacité photosensible pour atteindre une valeur stable quand on l'irradie dépend de l'intensité et de la longueur d'onde de la lumière excitatrice : plus grande est la longueur d'onde, plus lente est la montée; cette dernière est accélérée par augmentation de l'éclairement du phosphore.

Enfin Streck [23], au moyen d'expériences sur du sulfure de zinc phosphorescent activé par du cuivre, et auquel il avait incorporé des traces de radium, a trouvé une fois de plus une évolution parallèle de la phosphorescence et de la variation de capacité.

Ce parallélisme, maintes fois constaté, a conduit Gudden et Pohl à admettre une relation intrinsèque entre les deux phénomènes. Dans leur interprétation des résultats précédents [2], ces auteurs attribuent l'augmentation de capacité à une augmentation de la constante diélectrique des cristaux phosphorescents, rejetant l'influence de la photoconductibilité parce que : *a.* beaucoup de cristaux sont photoconducteurs, alors que d'après ces auteurs, seul ZnS—Cu donne lieu à l'effet photodiélectrique; *b.* alors que les maxima de photoconductibilité, quand on fait varier la longueur d'onde de la lumière excitatrice, sont d'autant moins perceptibles que l'épaisseur de la couche photosensible est plus faible, et sont imperceptibles quand celle-ci est de l'ordre de 10 μ [3], les maxima d'effet photodiélectrique sont observables quelle que soit l'épaisseur du diélectrique (confirmé ultérieurement par Breunig [13]).

Aujourd'hui l'argument *a* ne peut plus être retenu puisque l'on sait que presque tous les phosphores donnent lieu à l'effet photodiélectrique (*voir* plus loin); d'autre part l'argument *b* paraît peu probant, car l'effet d'épaisseur est vraisemblablement dû au fait que les électrons doivent passer d'un grain à un autre pour que la photoconductibilité soit décelable en courant continu, tandis que la conductibilité interne des grains peut influencer la capacité du condensateur photosensible mesurée avec un champ alternatif, même si ces grains sont parfaitement isolés les uns des autres (*voir* § III).

D'après Gudden et Pohl, la variation de constante diélectrique des cristaux de ZnS—Cu serait la conséquence de la conductibilité des centres de phosphorescence (au sens de Lenard) pendant leur excitation ou leur désexcitation, cette conductibilité ne jouant par ailleurs aucun rôle dans la photoconduction du courant continu. Molthan [7] et Wilde [11] ont mis en équations cette conception, en appliquant les résultats d'un calcul de Wagner [4], et sont parvenus à une relation rendant compte, au moins qualitativement, des effets observés. Toutefois, cette théorie nous paraît inacceptable aujourd'hui, car, transposé dans un langage plus moderne, le fait d'admettre que les centres sont conducteurs pendant une transition optique reviendrait à rejeter le principe de Frank-Condon.

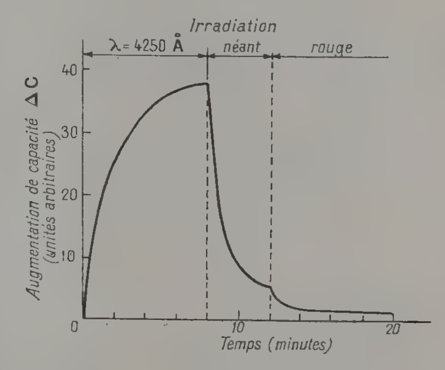


Fig. 3. — Influence sur l'effet photodiélectrique d'une irradiation rouge intervenant pendant le déclin de la phosphorescence. D'après Goos [21].

III. **Extension des premiers résultats à d'autres phosphores que** ZnS—Cu. — Martens [16] a trouvé un effet photodiélectrique sur AgBr : un éclairement de 10 000 lx en lumière blanche provoquait une variation de capacité de 1,4 pour 100.

Goos a observé pour une cellule au sélénium un comportement identique à celui d'une cellule à ZnS—Cu [22], [28]. Il a ensuite étudié un condensateur dont le diélectrique était CdS—Cu; pour ce dernier, la courbe de répartition spectrale de l'effet photodiélectrique présentait un maximum voisin

[2] Les expériences de Breunig et de Goos qui sont décrites plus haut n'ont été faites qu'après la publication de la théorie de Gudden et Pohl; je les ai néanmoins groupées dans ce paragraphe, car elles ne font que préciser des résultats pressentis par Gudden et Pohl.

de 7 000 Å, non déplaçable par variation de la température entre — 180 et + 20° C.

Exceptionnellement, Ruffler [30] a étudié avec un champ électrique constant, l'effet photodiélectrique sur CdS—Cu au moyen de mesures électrométriques, se rapprochant ainsi des mesures de Lenard et Saeland, mais en s'efforçant de dégager la part de la photoconductibilité. Ruffler a constaté qu'à température constante, l'effet photodiélectrique décroissait si l'on augmentait la proportion de cuivre au delà de 10^{-5}, et augmentait par élévation de la température, pour une proportion de cuivre déterminée. L'intensité du champ constant utilisé pour la mesure de la capacité n'avait pas d'influence sur le résultat (de 20 à 3 000 V/cm).

Environ à la même époque que Goos, Gisolf obtenait un résultat intéressant en étudiant l'effet photodiélectrique sur ZnS—Mn, mais sans se limiter à l'étude des variations de capacité.

Aucune variation de capacité ni des pertes diélectriques du condensateur photosensible ne se manifestaient quand le phosphore était irradié avec une lumière de longueur d'onde 4 358 Å, soit dans les bandes d'absorption de Mn^{++}, lumière susceptible d'exciter la fluorescence du phosphore, mais non sa phosphorescence. Il fallait que celle-ci fût excitée (vers 4 000 Å), pour que l'effet photodiélectrique pût être constaté; ceci montrait que ce dernier n'avait rien à voir avec l'excitation de l'ion Mn^{++}, mais était lié à l'existence d'états métastables responsables de la phosphorescence. Gisolf a étudié la dispersion des pertes diélectriques (tg δ) avec la fréquence de mesure, en tenant compte des pertes dues au diluant (ZnS); il a trouvé un maximum aigu vers 1,5 MHz [19], [20].

La théorie élaborée par Gisolf attribue l'effet photodiélectrique aux électrons libérés par l'excitation de la phosphorescence, les mêmes qui sont responsables de la photoconduction. Le diélectrique hétérogène constitué par la poudre cristalline (le condensateur est placé dans le vide), est assimilé mathématiquement à un « train » de cellules, disposées en série, chacune de ces cellules étant constituée par un condensateur sans pertes et une résistance montée en dérivation. Pour une fréquence donnée, cet ensemble de cellules est assimilable à un seul condensateur et une seule résistance disposés en parallèle. Le fait d'irradier le phosphore, dans une bande d'absorption convenable, rend les cristaux conducteurs; ceci revient à diminuer les résistances du train de cellules; le calcul montre qu'il en résulte une augmentation de capacité du condensateur équivalent, et une modification de la résistance équivalente, donc des pertes diélectriques, ces modifications dépendant de la fréquence du champ de mesure; ceci rend compte qualitativement du phénomène observé et de la courbe de dispersion obtenue. En dépit de la difficulté d'éprouver sa théorie, faute de connaître certaines constantes qui interviennent dans le calcul (la question est de savoir si l'augmentation de conductivité des cristaux résultant de la libération d'électrons par l'irradiation excitatrice est d'un ordre de grandeur convenable), Gisolf l'estime en bon accord avec l'expérience [20].

Il est intéressant de rapprocher des calculs de Gisolf la théorie des diélectriques hétérogènes de Wagner [4]. Cet auteur a examiné le cas d'un diélectrique constitué par des sphérules de constante diélectrique complexe $\hat{\varepsilon}_\Phi$ en suspension dans un milieu enrobant de constante diélectrique $\hat{\varepsilon}_\Lambda$ (²), en supposant que les sphérules étaient suffisamment petits et éloignés les uns des autres pour que la déformation apportée au champ électrique par chacun des sphérules fût indépendante de la présence des autres. Dans ces conditions, le calcul de Wagner aboutissait à la relation suivante pour la constante diélectrique complexe du mélange.

$$\hat{\varepsilon}_M = \hat{\varepsilon}_\Lambda \frac{2\hat{\varepsilon}_\Lambda + \hat{\varepsilon}_\Phi - 2p(\hat{\varepsilon}_\Lambda - \hat{\varepsilon}_\Phi)}{2\hat{\varepsilon}_\Lambda + \hat{\varepsilon}_\Phi + p(\hat{\varepsilon}_\Lambda - \hat{\varepsilon}_\Phi)} \qquad (1)$$

dans laquelle p désigne la proportion volumétrique de substance Φ dans le mélange :

L'intérêt de ce calcul est de montrer qu'un diélectrique hétérogène constitué par des sphérules semiconductrices de constante diélectrique ε'_Φ et de conductivité σ_Φ indépendantes de la fréquence de mesure, enrobées par une substance de constante diélectrique ε'_Λ et de conductivité σ_Λ, elles aussi indépendantes de la fréquence, peut en général donner lieu à un effet de dispersion très semblable à la dispersion de Debye, quand on représente les variations de ε'_M et de ε''_M en fonction de la fréquence de mesure. Un tel effet est souvent désigné dans la littérature sous le nom de dispersion Maxwell-Wagner.

Völkl et Guillery [14], [15] ont tenté d'appliquer la relation précédente à une poudre cristalline semiconductrice enrobée dans un isolant tel que la vaseline ($\hat{\varepsilon}_\Lambda$ réel), à des températures variables; ayant obtenu pour de faibles valeurs de p un accord qualitatif avec l'expérience, ils en ont conçu une méthode pour mesurer la conductivité des cristaux, qui revenait à mesurer $\hat{\varepsilon}_\Lambda$ et $\hat{\varepsilon}_M$, et à en déduire $\hat{\varepsilon}_\Phi$ par application de la relation (1). Ils ont ainsi obtenu des valeurs comparables à celles que donnaient d'autres méthodes. Il est assez facile de voir que si l'on appliquait la relation précédente au diélectrique contenu dans un condensateur photosensible ($\hat{\varepsilon}_\Phi$ serait la constante diélectrique complexe des cristaux phosphorescents, et l'on aurait $\varepsilon'_\Lambda = 1$, $\varepsilon''_\Lambda = 0$ si la poudre n'était maintenue par aucun enrobant), la seule variation de conductivité des cristaux, provoquée par l'irradiation excitatrice, entraînerait pour ε'_M et ε''_M des modifications en accord qualitatif avec les courbes de dispersion simples obtenues par divers expérimentateurs pour l'effet photodiélectrique (entre autres, celles de Garlick et Gibson [42]). On rejoindrait ainsi le point de vue de Gisolf, en expliquant la variation de la capacité et des pertes du condensateur photosensible par une simple variation de conductivité des cristaux phosphorescents. Toutefois, rien ne prouve qu'il est légitime d'appliquer la relation de Wagner, ou la décomposition de Gisolf, dans le cas d'une forte proportion volumétrique de cristaux photosensibles dans le diélectrique hétérogène, d'autant

(²) Il s'agit de la constante diélectrique complexe $\varepsilon' - j\varepsilon''$ utilisée, par exemple, par Debye [12]. Wagner avait utilisé une autre notation.

plus que ces cristaux sont loin d'être assimilables à des sphères.

Signalons en passant quelques expériences de Streck et Goos tendant à consolider l'hypothèse d'un parallélisme entre l'émission de phosphorescence et l'effet photodiélectrique (seulement ΔC), et un tel parallélisme serait favorable aux théories précédentes :

a. D'après leurs expériences, les courbes représentant les variations de la brillance sous excitation d'un ZnS—Cu, et de la capacité du condensateur photosensible en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, ont un maximum commun;

b. Ils constatent un déclin parallèle de la brillance et de l'effet photodiélectrique après cessation de l'excitation;

c. En examinant une série d'échantillons calcinés à des températures croissantes, ils ont constaté que la luminescence et l'effet photodiélectrique ΔC apparaissent simultanément, pour des échantillons calcinés au delà de 800° C;

d. En revanche, la luminescence est maxima pour un phosphore calciné à 950° tandis que la variation maxima de capacité apparaît avec un phosphore calciné vers 1000-1050° C;

e. La préparation des phosphores sous pression a tendance à augmenter la luminescence, mais à diminuer l'effet photodiélectrique.

Ces auteurs estiment que les divergences signalées en *d* et *e* proviennent de ce que l'effet photodiélectrique est lié au Dauerprozess de Lenard (phosphorescence de longue durée), tandis que le Momentanprozess (fluorescence) ne peut contribuer qu'à la luminescence du phosphore.

Le parallélisme apparent entre la phosphorescence et l'effet photodiélectrique a été mis à profit par Wollweber [24] pour étudier la phosphorescence de ZnS_x, CdS_y—Cu avec des proportions x, y variables, et différentes concentrations en atomes activateurs.

D'autre part, s'appuyant sur des expériences de Streck [23], Goos [25] a étudié l'action d'une irradiation de grande longueur d'onde sur la phosphorescence de ZnS—Cu, Ra, en suivant l'évolution de la capacité d'un condensateur garni de cette substance.

Le caractère approximatif de ces dernières mesures, ainsi que celles de Wollweber est évident : en admettant que des effets analogues à ceux dont je vais parler dans un instant ne se soient pas produits, qui auraient pu modifier complètement l'allure des courbes, le parallélisme entre l'effet photodiélectrique et la phosphorescence n'avait été vérifié que sur un plan qualitatif.

Les travaux de Wesch apportent un nombre considérable d'éléments expérimentaux, mais, malheureusement, en négligeant complètement l'étude des pertes diélectriques. Un Mémoire étendu [31] relate les expériences faites sur quelques 300 phosphores, préparés suivant la technique de Lenard. Le fait essentiel est que tous les phosphores essayés donnaient lieu à l'effet photodiélectrique, bien qu'à des degrés divers. Différentes sources d'excitation ont été utilisées (rayons visibles, infrarouges, ultraviolets, cathodiques, X); et leurs effets comparés.

a. Par irradiation en rayons ultraviolets obtenus au moyen d'une lampe à vapeur de mercure, les effets photodiélectriques suivants ont été observés (en valeur relative) :

ZnS—Cu : 90,0; CaS—Bi : 6,0; CaS—Mn : 9,2; CaS—Cu : 11,2;

$ZnS_{20}CdS_{80}$—Ag : > 100. Wesch estime que la constante diélectrique (ε'_Φ) de ce sulfure mixte peut atteindre 420.

b. Divers composés ZnS_xCdS_y—Ag ont été essayés, en faisant varier x et y de 10 en 10 pour 100. D'autre part, un effet photodiélectrique a été trouvé sur ces phosphores en irradiant avec des longueurs d'onde comprises entre 0,8 et 3 μ.

c. Des rayons cathodiques, accélérés par une différence de potentiel de 2 000 V ont été utilisés pour

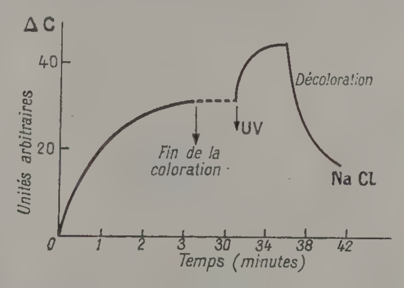


Fig. 4. — Effet photodiélectrique (ΔC) sur NaCl, pendant la coloration et la décoloration des cristaux. D'après Wesch [31].

exciter divers phosphores, à base de ZnS, CdS, CeS, SrS, BaS, $BaCO_3$. Aucun effet n'était obtenu si ces matériaux étaient purs. Après addition d'un luminogène, ces substances donnaient lieu à un effet photodiélectrique, mais ce dernier était environ 1000 fois plus faible qu'avec une irradiation visible, à éclairement énergétique égal.

d. Des cristaux de NaCl irradiés par des rayons cathodiques se colorent (formation de centres F) tandis qu'augmente la capacité du condensateur qui les contient. La capacité conserve la même valeur quand on fait cesser l'irradiation cathodique; une irradiation ultraviolette intervenant à la suite de l'autre provoque une nouvelle augmentation de capacité, bientôt suivie d'une diminution progressive de celle-ci, en même temps que les cristaux se décolorent (*fig.* 4).

e. Observations avec des rayons X (120 kV, anticathode de tungstène, mesures faites à 325 kHz).

Les matériaux purs CaS, BaS, ZnS, ne donnent lieu à aucun effet.

L'effet photodiélectrique sur ZnS_xCdS_y—Ag est d'autant plus grand que y est plus grand; Wesch y voit l'effet d'une variation d'absorption des rayons X quand on passe d'une préparation à une autre; en même temps, l'induction et le déclin deviennent

plus rapides, tant pour la phosphorescence que pour l'effet photodiélectrique. $CaWO_4$, $CdWO_4$, Zn_2SiO_4 ne donnent qu'un effet très faible.

f. Pour un certain nombre de phosphores, il n'y a plus parallélisme entre la phosphorescence et la variation de capacité du condensateur photosensible.

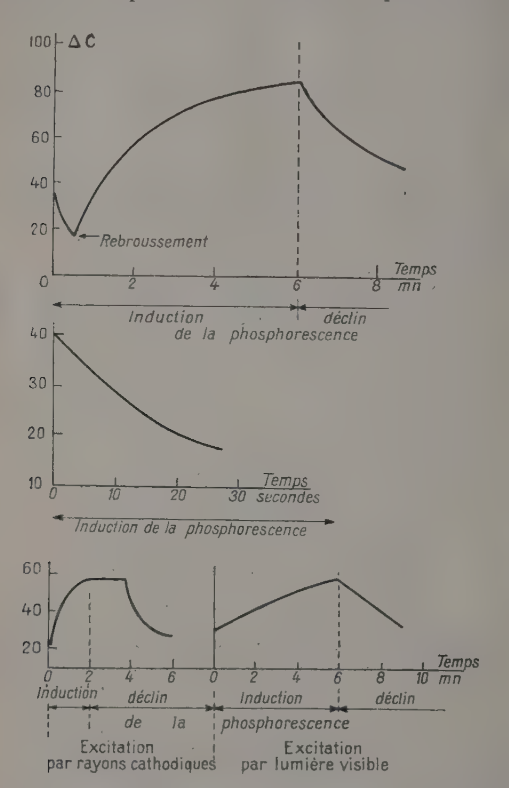


Fig. 5. — Effet photodiélectrique au cours de l'induction et du déclin de la phosphorescence. En ordonnées, variation de la capacité du condensateur photosensible, en unités arbitraires.

a. SrS—Cu; *b*. CaS—Bi; *c*. CaS—Bi (autre échantillon). D'après Wesch [31].

Au cours de la période d'induction de la phosphorescence, on peut observer soit une diminution, soit une diminution suivie d'augmentation, soit seulement une augmentation de la capacité (jusqu'ici, ce dernier cas s'était seul présenté). L'évolution de la capacité se fait en sens inverse au cours du déclin de la phosphorescence. La figure 5 donne une idée de la variété de comportement des phosphores. D'après Wesch le cas général est celui où se superposent un processus d'augmentation et un processus de diminution de la capacité; mais l'un ou l'autre de ces processus peut être prééminent. La nature des radiations excitatrices a une forte influence sur l'allure de la courbe obtenue, ainsi que le mode de préparation du phosphore.

On est tenté de rapprocher les résultats précédents d'un effet photodiélectrique inversé (ΔC négatif) trouvé par Goos [29] sur ZnS—Cu : toutefois, cet auteur l'avait lui-même attribué à la présence d'une couche intermédiaire entre le phosphore et les armatures du condensateur, introduisant ainsi, en série avec le phosphore, une très grande résistance douée en outre, selon lui, de propriétés capacitives.

g. L'étude des courbes de dispersion de ΔC avec la fréquence du champ de mesure fait rencontrer des courbes d'aspect inattendu : présence de maxima et de minima, en nombre et en intensité variables. La figure 6 montre deux courbes de dispersion obtenues par cet auteur. Il est remarquable que la forme de ces courbes est affectée par le mode d'excitation du phosphore. D'après Wesch, ces résultats sont reproductibles, et ne doivent pas être attribués à une variation dans le temps de l'éclairement excitateur. Toutefois, le minimum le plus accusé des courbes de dispersion publiées par cet auteur se présente toujours à la même fréquence, voisine de 100 kHz; il est permis de se demander si ce minimum, tout à fait extraordinaire, n'est pas imputable à une défectuosité de l'appareillage de mesure; aussi est-il regrettable que Wesch n'ait pas étudié les pertes diélectriques de ses condensateurs; cela eût peut-être permis de dégager les effets de la conductibilité qui, comme le remarque Schmelzer [41] viennent toujours se superposer à l'effet photodiélectrique. En l'absence d'informations sur ce point, les critiques que l'on peut faire aux résultats de Wesch revêtent un caractère conjectural.

Ultérieurement [33], le même auteur a préparé des phosphores sous une pression de 1000 atm, ce qui lui permettait d'obtenir des cristaux de très petites dimensions (de 1 à 3 μ) : l'effet photodiélectrique, étudié en lumière blanche, avec une fréquence de 300 kHz, est d'un ordre de grandeur comparable

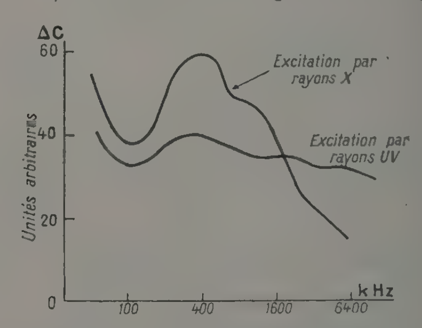


Fig. 6. — Dispersion de l'effet photodiélectrique (ΔC) avec la fréquence du champ de mesure, pour le phosphore $ZnS_{60}zCdS_{60}$—Ag. D'après Wesch [31].

à celui trouvé sur ZnS—Cu pour des phosphores à base de CdSe ou CdS, CdSe, plus faible pour CdS, très faible pour ZnSe, ZnTe, CdTe. Il a montré en outre que l'effet se produisait avec des phosphores sans addition luminogène ZnS et CdS, que l'introduction d'un activateur augmentait l'effet photodiélectrique, cette augmentation étant maxima pour une proportion optima d'activateur; d'après cet auteur, la répartition spectrale de ΔC est modifiée par l'addition luminogène.

La théorie de l'effet photodiélectrique, proposée par les chercheurs de l'école Lenard, assume l'hypothèse d'une variation de la constante diélectrique des cristaux de phosphore; elle peut se résumer comme suit : les électrons extraits des atomes métalliques par effet photoélectrique au cours de l'irradiation excitatrice peuvent, soit se déplacer à l'intérieur du cristal, contribuant à la photoconductibilité de celui-ci, soit se fixer à l'intérieur d'un centre de luminescence, formant ainsi avec l'ensemble dont ils sont extraits un dipôle dont le moment vient s'ajouter au moment dipolaire total du cristal, entraînant ainsi une augmentation de la constante diélectrique de celui-ci. Cette augmentation serait donc en rapport avec le nombre de centres excités, et l'effet photodiélectrique serait, d'après cette théorie, une mesure de la somme de lumière :

$$L(t) = \int_t^\infty B(t)\,dt, \qquad (2)$$

alors que d'après la théorie de Gudden et Pohl, cet effet était une mesure de la phosphorescence de longue durée $B(t)$. A noter que la précision des mesures ne permet pas de dire, en général, si la courbe représentant le déclin de la capacité se rapproche davantage de $B(t)$ ou de $L(t)$.

Wesch applique aux centres devenus dipôles la théorie de Debye relative aux dipôles d'un milieu liquide subissant dans leur rotation des forces de frottement dues à la viscosité du milieu. Les relations obtenues à l'aide de cette théorie rendent compte qualitativement de la diminution de l'effet photodiélectrique quand on augmente la fréquence de mesure (résultats expérimentaux de Molthan [7] et de Goos [21]). Il est évidemment peu vraisemblable que de tels dipôles existent dans un milieu solide; néanmoins, la formulation précédente ne doit pas être rejetée *a priori* car elle est applicable à des dipôles dont l'existence est compatible avec l'état solide (*voir*, par exemple, Fröhlich [49]).

Toutefois, les courbes de dispersion compliquées obtenues par Wesch ne peuvent s'expliquer de façon aussi simple. Cet auteur suppose la présence dans les phosphores de centres d'augmentation (DK-Erhöhungszentren) qui seraient aussi les centres de phosphorescence de longue durée, responsables de l'effet photodiélectrique normal, et de centres de diminution (DK-Erniedrigendenzentren) de la constante diélectrique, donnant lieu à l'effet inverse; d'après cet auteur, ces derniers centres sont aussi responsables de l'électroluminescence pure (Wesch cite la référence [17]); cette assimilation est très peu vraisemblable car les champs électriques mis en jeu pour mesurer les capacités sont en général beaucoup trop faibles pour exciter une électroluminescence notable.

Indépendemment de ceci, Birus [27], décomposant par la pensée le cristal de ZnS ou de ZnCdS en tétraèdres dont les sommets seraient les ions S, le centre d'un tétraèdre sur deux étant occupé par un ion Zn ou Cd, suppose que les atomes activateurs se placent, au cours de la calcination, au centre de tétraèdre inoccupés. Ces atomes, après avoir été ionisés par l'irradiation excitatrice, contribueraient à augmenter la polarisabilité du cristal, et cette contribution serait d'autant plus importante qu'ils pourraient osciller plus facilement dans le réseau cristallin, cette facilité étant déterminée, d'après Birus, par l'encombrement de l'atome luminogène, et par les dimensions de la maille cristalline. Ce raisonnement permet d'expliquer, d'après cet auteur, l'importance relative de l'effet photodiélectrique dans CdS et ZnS activés par Ag ou Cu; la variation de capacité du condensateur photosensible serait une mesure du nombre d'activateurs excités, donc de la somme de lumière.

Les travaux décrits dans ce chapitre ont donné lieu à quelques applications pratiques : confection de cellules photosensibles. Les substances utilisées étaient ZnS, CdS, CdSe, CdTe activées par des métaux lourds, et calcinées sous haute pression, suivant la technique de Wesch. De telles cellules étaient sensibles à l'infrarouge et permettaient de détecter 10^{-10} W [40]. Wesch a constaté que l'inertie des condensateurs garnis de CdS, CdSe était de l'ordre de 10^{-4} s, diminuait par vieillissement du phosphore, ou par éclairement préalable [34]. Incidemment, Pringsheim remarque que ce sont les mêmes phosphores qui ont une faible inertie et qui donnent lieu à une forte stimulation infrarouge [53].

IV. **Travaux récents.** — La théorie de la phosphorescence de Lenard, basée sur l'intervention de « centres » à propriétés multiples, ayant été transposée dans un langage plus moderne mettant en jeu les états énergétiques des cristaux, puis s'étant peu à peu modifiée à la suite de la mise en évidence de nouveaux phénomènes (*voir*, par exemple, M. Curie [37], p. 23] ou P. Pringsheim [53, p. 543]), la même modification s'est fait sentir dans les théories de l'effet photodiélectriques récemment élaborées.

Dans une courte Note [38], de Groot a comparé les courbes de déclin de quelques phosphores (ZnS—Cu, ZnS, CdS—Cu, ZnS, CdS—Cu, Ni) relativement à la luminescence, à la capacité et aux pertes d'un condensateur photosensible dont le diélectrique avait été préalablement excité par des rayons ultraviolets; une variation brusque de la vitesse de déclin d'une capacité (déclin très rapide au début, très lent ensuite), alors que le déclin de la phosphorescence du phosphore correspondant ne présentait rien d'anormal, fait dire à cet auteur que les électrons de la bande de conductibilité ne sont pas seuls responsables de l'effet photodiélectrique (comme le supposait Gisolf, sous une autre forme). Cependant, de Groot ne rejette pas délibérément l'hypothèse d'une forte influence de ceux-ci.

Les travaux de Garlick et Gibson revêtent une importance particulière en raison des conclusions qu'ils en tirent sur les propriétés des pièges à électrons (traps). Ces auteurs se posent d'abord la question de savoir si l'effet photodiélectrique peut être attribué aux électrons de la bande de conductibilité, mais en se plaçant d'un point de vue quelque peu différent de celui de Gisolf ou de de Groot : pour eux, si les électrons jouaient un rôle dans l'effet photodiélectrique, ce serait en apportant une contribution directe à la polarisation du cristal, parce qu'ils ne seraient pas absolument libres dans la bande de conductibilité. D'après Garlick et Gibson, cette hypothèse se heurte à un certain nombre d'objections [42] :

a. Quand on fait varier par valeurs croissantes

l'éclairement excitateur d'un phosphore, à température fixe, en attendant chaque fois que l'intensité de la lumière fluorescée ait atteint une valeur stable, il arrive un moment où la capacité du condensateur photosensible cesse d'augmenter, tandis que la brillance du phosphore croît encore. Ce fait est connu depuis les premières expériences de Gudden et Pohl [5] et a été vérifié par Garlick et Gibson sur ZnS—Ag. Ces auteurs font un rapprochement

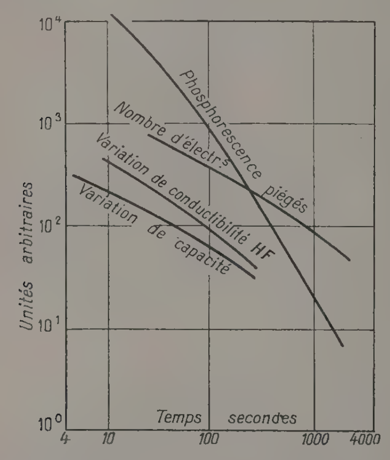


Fig. 7. — Déclins comparés de la phosphorescence, du nombre d'électrons piégés, de la capacité et des pertes diélectriques d'un condensateur photosensible garni de ZnS—Cu, à la température ambiante. D'après Garlick et Gibson [42].

entre la valeur limite atteinte par la capacité et le nombre limité de pièges contenus dans le phosphore, tandis que le nombre d'électrons contenus dans la bande de conductibilité continue d'augmenter en même temps que la brillance. Toutefois ce raisonnement n'exclut pas la possibilité d'un effet d'hétérogénéité comme ceux dont il a été question plus haut : si une relation telle que (1) relie la constante diélectrique complexe du phosphore à celle du mélange, l'augmentation de capacité du condensateur photosensible peut n'être due qu'à l'augmentation de conductivité des grains sous l'effet de l'éclairement excitateur, et dans ce cas, cette capacité ne saurait dépasser une valeur limite, même si la conductivité des cristaux augmentait indéfiniment.

b. Au cours du déclin de la phosphorencence, la quantité ΔC suit très sensiblement le déclin du nombre d'électrons piégés et s'écarte notablement de celui de la brillance (*fig.* 7). Cependant, le fait d'employer une échelle logarithmique supprime les premiers instants du déclin, qui sont précisément ceux pendant lesquels le déclin de la brillance se différencie le mieux de celui de la somme de lumière [éq. (2)]; d'autre part, l'hétérogénéité du diélectrique peut avoir pour effet de modifier l'allure de la courbe de capacité, rendant cet argument peu probant.

c. Contrairement à ce que prétendaient les auteurs des premiers travaux l'effet photodiélectrique se produit encore à la température de l'air liquide. Quand on excite la phosphorescence à cette température, les pièges se garnissent et restent garnis quand on fait cesser l'excitation, cependant que la brillance du phosphore tombe à zéro. Pourtant, la quantité ΔC se maintient à 70 ou 80 pour 100 de la valeur qu'elle atteignait au cours de l'excitation. Si, après un temps considérable, on irradie le phosphore avec de l'infrarouge, un éclat de luminescence se produit (relaxation des électrons piégés), mais la capacité du condensateur diminue sans augmentation initiale, en dépit de l'augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conductibilité.

Quoi qu'il en soit, le fait que l'effet photodiélectrique n'a jamais été trouvé sur des phosphores qui ne sont pas photoconducteurs dans les mêmes conditions (par exemple KCl—Tl [50]) montre que l'effet photodiélectrique est lié au transit des électrons dans le cristal, sinon identifiable avec lui. S'appuyant en outre sur des travaux antérieurs, en particulier ceux de Randall et Wilkins [36] et sur la concomitance de la phosphorescence et de l'effet photodiélectrique, Garlick et Gibson estiment que cet effet doit être attribué soit aux électrons de la bande de conductibilité, soit aux électrons piégés. Mettant en avant les arguments précédemment cités, ces auteurs rejettent la contribution des électrons de la bande, pour ne retenir que ceux qui ont été captés par un piège. Ainsi, les pièges garnis se comporteraient comme des dipôles dont le moment viendrait s'ajouter au moment dipolaire total du cristal. Cependant la faible proportion d'électrons captés (10^{18} par centimètre cube selon Randall et Wilkins [*loc. cit.*] pour 5.10^{22} ions), comparée à l'importance de l'effet photodiélectrique (capacité pouvant être doublée), oblige à admettre pour ces dipôles une énorme polarisabilité, ce qui revient à attribuer aux électrons piégés de très grandes « orbites », couvrant plusieurs mailles

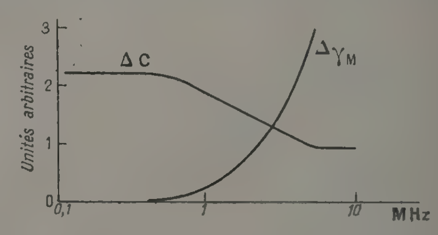


Fig. 8. — Variation de la capacité (ΔC) et de la conductibilité ($\Delta\gamma_M$) d'un condensateur photosensible garni de ZnS, CdS—Cu irradié par des rayons ultraviolets, en fonction de la fréquence de mesure. D'après Garlick et Gibson [42].

cristallines; cette supposition avait d'ailleurs déjà été faite, pour expliquer d'autres propriétés des semi-conducteurs (*voir* Mott et Gurney [26]).

Garlick et Gibson ont étudié expérimentalement la variation de la constante diélectrique complexe $\hat{\varepsilon}_M$ de plusieurs poudres phosphorescentes avec la fréquence du champ appliqué pour mesurer la capacité. Dans le cas d'un phosphore non excité, il n'y avait pas de dispersion. La figure 8 donne un exemple des courbes obtenues dans le cas d'un phosphore excité. On remarque la simplicité d'allure de ces courbes, quand on les compare à celles de Wesch [31].

Garlick et Gibson ont appliqué à la poudre phosphorescente la théorie des diélectriques de Murphy et Morgan [18]. Ces derniers auteurs considèrent le cas d'un diélectrique dans lequel l'effet inducteur serait dû à des charges (ions ou électrons) liées élastiquement à leur position d'équilibre suivant les règles suivantes :

a. La charge liée qui se déplace de sa position d'équilibre sous l'effet du champ appliqué est soumise à une force de rappel proportionnelle au déplacement;

b. La charge qui se déplace est gênée dans ses mouvements par une force de frottement proportionnelle à la vitesse de déplacement.

Compte tenu de ces hypothèses, et supposant que le diélectrique n'est pas conducteur en courant continu, Murphy et Morgan trouvent les relations suivantes pour les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du solide :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{3 a}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{3 b}$$

ε_s désigne la constante diélectrique dans un champ statique; ε_∞ la constante diélectrique dans un champ de fréquence infinie (pratiquement une fréquence optique), et τ est le temps de relaxation des charges liées.

Appliquant la théorie précédente aux cristaux phosphorescents, Garlick et Gibson ont différentié l'équation (3 *a*) pour obtenir la variation de constante diélectrique résultant de l'irradiation du phosphore,

$$\Delta\varepsilon' = \Delta\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_s - \Delta\varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{4}$$

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta\varepsilon_s - \Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon' - \Delta\varepsilon_\infty} = \omega^2\tau^2. \tag{5}$$

Ceci donnait un moyen de calculer τ : le tracé de la courbe représentant les variations de $\frac{\Delta\varepsilon_s - \Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon' - \Delta\varepsilon_\infty}$ en fonction du carré de la fréquence donnait effectivement une droite, et la pente de cette droite, d'après la relation (5), était $4\pi^2\tau^2$.

D'autre part, il est facile de voir, à partir de la relation (3 *b*), que ε'' est maximum quand $\omega\tau = 1$. La recherche de la fréquence rendant ε'' maximum constituait une seconde méthode pour mesurer τ.

Ces mesures ont été faites pour $ZnS_{70}CdS_{30}$—Cu à différentes températures et pour ZnS—Cu, ZnS—Ag, CdSeCdTe—Cu à la température ambiante. Les valeurs de τ obtenues par les deux méthodes, étaient sensiblement concordantes, de l'ordre de 10^{-7} s. Le temps de relaxation trouvé pour $ZnS_{70}CdS_{30}$—Cu variait (en moyenne) de 8,5 à $4,1 \cdot 10^{-8}$ s en passant de 90 à 457° K.

Garlick et Gibson ont fait un rapprochement entre les valeurs de τ qu'ils ont trouvées et l'inverse de la constante *s* de Randall et Wilkins (d'après ces auteurs, $s = 10^{-8\pm1}$ [36]), qui sont du même ordre de grandeur et sont peu influençables par une variation de température.

Une telle application de la théorie de Murphy et Morgan soulève quelques critiques : quelle que soit l'opportunité du choix de cette théorie (une formulation de ce type, voisine de celle de Debye, peut s'appliquer à des modèles de diélectriques impliquant des hypothèses compatibles avec l'état solide [49]), la différentiation (3 *a*)-(4) suppose $\Delta\tau = 0$ alors que Garlick et Gibson admettent que τ peut varier au cours du déclin de la phosphorescence. En outre, les constantes diélectriques fournies par les mesures se rapportent à la poudre $(\hat{\varepsilon}_M)$ et non au phosphore $(\hat{\varepsilon}_\Phi)$, ce qui peut entraîner une modification de la fraction (5), et un décalage de ε''_M par rapport à celui de ε''_Φ.

Garlick et Gibson ont étudié la variation de l'effet photodiélectrique au cours de la thermoluminescence

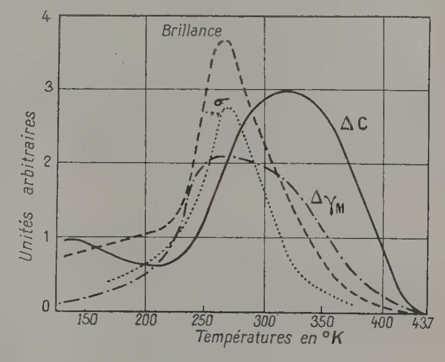


Fig. 9. — Variations, au cours d'une expérience de thermoluminescence sur ZnS, CdS—Cu : *a.* de la brillance; *b.* de l'effet photodiélectrique (ΔC et $\Delta\gamma_M$); *c.* de la conductivité en courant continu σ. D'après Garlick et Gibson [42].

(variation de ΔC et de la différence $\Delta\gamma_M$ entre la conductance au cours de l'expérience et en l'absence de toute trace d'excitation, ces conductances étant mesurées à la même fréquence que la capacité). La figure 9 montre un exemple typique, celui d'un ZnS, CdS—Cu. On remarque que si les pics de brillance, de conductibilité en courant continu et en haute fréquence se produisent sensiblement à la même température (vers 270° K), le maximum de ΔC est un peu décalé (320° K).

Ces auteurs définissent deux fonctions : $f_{\Delta\varepsilon'}(T)$ et $f_{\Delta\gamma}(T)$ en divisant $\Delta\varepsilon''_M$ (ou $\Delta\gamma_M$), pris à une température donnée *T*, par l'aire comprise entre la courbe correspondante, l'axe des T, la verticale d'abscisse T, et le point où la courbe en question vient se confondre avec l'axe des T. Ils trouvent alors que $\log f_{\Delta\varepsilon'}$ et $\log f_{\Delta\gamma}$ varient linéairement avec la température : les pentes de ces droites ne semblent pas notablement affectées par la nature du phosphore. Ce comportement n'a pas été expliqué.

Des expériences analogues ont été faites sur des phosphores plus complexes [51], tels que $CaWO_4$—U, dans lequel Garlick avait déjà trouvé deux types de pièges, les uns provenant de l'activateur U, les autres étant liés à la structure cristalline des tung-

states, indépendamment de toute impureté [50]. La dispersion avec la fréquence de l'effet photodiélectrique dans ce phosphore excité se ressent de la présence de deux types de pièges : en particulier, la représentation graphique de $\frac{\Delta\varepsilon_s - \Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon' - \Delta\varepsilon_\infty}$ en fonction de ω^2 donne deux droites, correspondant à deux temps de relaxation nettement différents : 31 et $5,3.10^{-8}$ s. Reprenant l'assimilation des temps de relaxation des pièges garnis avec l'inverse de la constante *s* de Randall et Wilkins, Garlick et Gibson estiment que la grande valeur de τ doit être associée aux pièges les plus profonds. D'après ces expériences, il semble qu'il y ait trois fois plus de pièges WO_4 que de pièges U, ce qui confirme un résultat antérieur. L'étude de la fonction $\log f_{\Delta\varepsilon'}(T)$ obtenue à partir de l'effet photodiélectrique pendant la thermoluminescence, donne deux droites sensiblement parallèles, comme on pouvait le prévoir.

D'une façon plus générale, la mesure des temps de relaxation des pièges garnis des phosphores suivants : ZnS—Zn (ZnS sans addition luminogène); ZnS—Zn, Cu; ZnS—Zn, Cu, Mn donne aux temps de relaxation des valeurs spécifiques des activateurs, indépendamment de la présence d'autres activateurs. On peut ainsi attribuer $\tau = 36.10^{-8}$ s aux pièges accompagnant l'activateur Zn, 17.10^{-8} s aux pièges dus à Cu, $2,5.10^{-8}$ s aux pièges dus à Mn.

Garlick et Gibson trouvent dans ce fait une confirmation d'une hypothèse antérieure, selon laquelle la nature de l'activateur aurait plus d'importance sur la profondeur des pièges, que celle du matériau de base; ceci joint d'ailleurs une conclusion déduite par ces auteurs de leurs premiers résultats, selon laquelle, en raison de la faible importance du repiègeage (prouvée par d'autres expériences) la présence de l'effet photodiélectrique laisserait supposer la proximité des pièges et des atomes activateurs [39].

Enfin, l'étude de l'effet photodiélectrique sur des phosphores contenant un poison (killer) tels que ZnS—Cu, Ni, jointe à celle des glow-curves [52], conduit ces auteurs à penser que l'introduction de Ni détruit les pièges les plus profonds, et que l'effet inhibiteur de Ni n'était pas simplement dû à une diminution de l'apport d'électrons, ou à un transfert d'activation [43].

Adirovitch [47] a examiné théoriquement l'influence des électrons piégés dans des défauts cristallins sur la constante diélectrique du cristal; d'après ses calculs, la constante diélectrique d'un cristal phosphorescent, à supposer qu'elle soit voisine de 10 dans l'obscurité, pourrait augmenter d'environ deux unités sous l'effet de l'irradiation excitatrice (ce qui est peu en comparaison de ce que laisse supposer l'augmentation de capacité trouvée expérimentalement).

Aux travaux précédents, il convient de rattacher ceux de Ruamps [45] qui a étudié l'effet photodiélectrique sur ZnS—Cu, en utilisant une irradiation excitatrice du domaine visible; entre autres résultats, notons la variation de la tangente de l'angle de perte (tg δ) en fonction de l'éclairement du phosphore et de la fréquence du champ électrique de mesure : à une fréquence donnée, la courbe représentant les variations de tg δ en fonction de l'éclairement présente un maximum; quand on opère à une fréquence différente, on constate que ce maximum se produit pour un éclairement plus fort si la fréquence est plus élevée, prend une valeur plus importante et devient plus aigu. Ruamps attribue la saturation de ΔC quand on fait croître l'éclairement à un effet d'hétérogénéité; néanmoins, adoptant une position voisine de celle de Garlick et Gibson, cet auteur estime que la variation de capacité du condensateur photosensible est due à la polarisation des électrons piégés, et que les cristaux phosphorescents sont justifiables d'une théorie diélectrique analogue à celle de Debye [12]. Les pièges garnis interviendraient comme des dipôles de très haute polarisabilité; plus grande serait la profondeur du piège, plus énergique serait l'interaction de l'électron avec le réseau cristallin et plus faible son aptitude à suivre les variations du champ électrique; cela correspondrait à une augmentation de viscosité dans la théorie de Debye relative aux dipôles dans les liquides, soit à une augmentation du temps de relaxation desdits dipôles, qui contribueraient alors de moins en moins à augmenter la constante diélectrique du cristal, mesurée à une fréquence donnée. Bien entendu, si l'existence de tels dipôles dans un solide est peu vraisemblable, il n'en reste pas moins que cette formulation peut s'appliquer à certains modèles de diélectriques solides ([49]; *voir* aussi [59]).

Contrairement à Garlick et Gibson, Dropkin [57] estime que la plus grande partie de l'effet photodiélectrique est due à l'augmentation de conductivité des cristaux sous l'effet de l'éclairement excitateur, agissant sur la capacité du condensateur par effet d'hétérogénéité, et non à la polarisation des pièges ayant capté un électron. Parmi les arguments avancés figure le fait que quand on calcule les temps de relaxation des soi-disant électrons piégés à partir des courbes de dispersion, suivant la technique de Garlick et Gibson, on trouve pour SrS—Eu un τ variant de 37 à $4,6.10^{-8}$ s, quand l'éclairement excitateur varie dans le rapport 0,28 à 1; dans l'interprétation de Garlick et Gibson, cela signifierait que la profondeur moyenne des pièges garnis diminue beaucoup quand on passe de l'éclairement 0,28 à l'éclairement 1; mais cette conclusion paraît à Dropkin incompatible avec le fait que le temps de montée de la phosphorescence varie peu dans les mêmes conditions. En outre, l'étude de l'influence de la température sur ΔC, en maintenant l'excitation donne un maximum d'effet à — 160° C pour ZnS—Ag, à — 130° C pour ZnS CdS—Ag tandis que ΔC continue de croître au delà de + 100° C pour ZnS—Ag, Cu; l'existence des maxima à basse température n'est pas surprenante, mais le fait que ΔC augmente encore à des températures où de nombreux pièges sont vidés laisse penser que ce ne sont pas les électrons piégés qui interviennent dans l'effet photodiélectrique, mais ceux de la bande de conductibilité; rappelons que Wilde et Herweg [9], [11] avaient trouvé pour ZnS—Cu un comportement analogue à celui trouvé par Dropkin pour ZnS—Ag, Cu, en ce qui concerne la variation de ΔC avec la température, sous excitation. Toutefois, Dropkin trouve un ΔC_∞ (ΔC mesuré à une fréquence très élevée) notable à la température ambiante, ce qui paraît plutôt en faveur de l'hypothèse de la contribution des électrons piégés.

Indépendamment de cette discussion, il est intéressant de noter que Dropkin constate encore un effet photodiélectrique à la température de l'azote liquide; en outre, l'étude de la variation de ΔC au cours de la thermoluminescence donne un pic vers — 150° C pour ZnS—Ag, tandis que ZnS—Ag, Cu donne lieu à un ΔC négatif; ce dernier comportement n'a pas été expliqué.

Roberts [58] a tenté de tenir compte de l'hétérogénéité du diélectrique en appliquant la relation (1), qu'il a retrouvée par un calcul simple, au diélectrique constitué par une poudre phosphorescente noyée dans un enrobant plastique (p de l'ordre de 0,2). De la mesure de $\hat{\varepsilon}_M$, connaissant $\hat{\varepsilon}_A$, il a déduit la valeur de $\hat{\varepsilon}_\Phi$, et trouvé ainsi une variation de ε'_Φ et de ε''_Φ avec l'intensité du champ électrique appliqué, dans le cas des substances électroluminescentes. De même, l'application de cette relation à un $ZnS_{80}ZnSe_{20}$—Cu irradié vers 4 000 Å lui a fait trouver une variation de ε'_Φ, due à l'irradiation plus, importante que celle qu'il aurait trouvé avec ZnS—Cu. En outre l'intensité du champ électrique utilisé pour la mesure influençait notablement les valeurs trouvées pour ε'_M, ces dernières étant d'autant plus fortes que le champ électrique était plus faible. Toutefois, les réserves faites plus haut à l'emploi de l'équation (1) doivent être renouvelées ici; d'autant plus que cette relation permet de prévoir une variation de ε''_M et de ε'_M par la seule variation de la conductivité du phosphore (entraînant nue variation de ε''_M). Il n'en reste pas moins un résultat intéressant : l'influence du champ électrique de mesure sur la capacité du condensateur photosensible, quand le phosphore est excité.

J'ai signalé autre part [60] un cas où l'effet photodiélectrique correspondait certainement à une variation de la constante diélectrique des cristaux, et devait donc être imputé aux pièges ayant capté un électron : il s'agissait d'un ZnO « pur », fluorescent aux rayons ultraviolets (Wood), thermoluminescent, mais non phosphorescent. Cette substance donnait lieu à un effet photodiélectrique considérable : à 800 Hz, avec un champ appliqué n'excédant pas 10 V/cm, la capacité du condensateur photosensible était multipliée par un facteur supérieur à 100 du fait de l'irradiation, tandis que les pertes diélectriques devenaient très importantes ($\text{tg}\,\delta > 1$); l'influence de l'intensité du champ de mesure se faisait fortement sentir, une augmentation de l'intensité du champ provoquant une diminution de la capacité. Après cessation de l'irradiation, la capacité décroissait lentement, comme dans le cas d'un ZnS—Cu, bien qu'il n'y eût pas de phosphorescence. Les constantes diélectriques élevées obtenues pour ce diélectrique en basse fréquence (ε'_M de l'ordre de 250), les pertes diélectriques importantes, la forte influence de l'intensité du champ électrique de mesure, faisaient penser aux ferroélectriques [54] et [55]. Cette supposition a été confirmée par l'examen, sur l'écran d'un oscillographe cathodique, de la courbe représentant les variations de la polarisation du diélectrique photosensible en fonction du champ électrique appliqué, alors que ce dernier était fonction sinusoïdale du temps (50 Hz) : un champ inférieur à 60 V/cm laissait voir un cycle d'hystérésis quand le diélectrique était irradié, tandis que rien d'anormal ne se produisait quand le phosphore n'était pas excité, avec un champ de 1 500 V/cm.

Signalons pour terminer les mesures faites par Ivanov [35] et par Borisov [48]. Une variation relative de capacité de 55 pour 100 est trouvée pour $ZnS_{70}CdS_{20}$—Cu, et de 12 pour 100 pour $ZnS_{80}CdS_{20}$—Cu en irradiant au moyen de la raie bleue du mercure, avec des éclairements de l'ordre de 1000 ergs/cm^{-2} s^{-1}. Ces variations de capacité sont attribuées à des variations de perméabilité diélectrique du phosphore. Les résultats trouvés sont plus faibles que ceux de Wesch [31] en raison de la fréquence plus grande du champ appliqué (7 MHz au lieu de ~ 1 MHz).

Des travaux tels que ceux de Sikorsky [46] sont aussi à rapprocher de l'effet photodiélectrique, dans lesquels sont étudiées les pertes diélectriques dans des monocristaux de KI colorés par irradiation préalable aux rayons X : les pertes diélectriques, mesurées à 75 MHz, augmentent dans la proportion de 1 à 1,4 quand on éclaire le phosphore en lumière rouge, et sont interprétées comme une variation de la conductivité du cristal, qui atteint d'après cet auteur, $10^{-9}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ dans le cas du cristal irradié. La cessation de l'excitation provoque un retour à l'état initial.

Szigety et Nagy [44] exploitent de façon identique leurs mesures de pertes diélectriques dans des silicates de zinc, les attribuant aux électrons de la bande de conductibilité. Ceci revient à nier l'influence des électrons piégés sur les pertes diélectriques.

V. **Conclusion.** — On a vu dans ce qui précède que la plupart des phosphores cristallins donnent lieu à l'effet photodiélectrique. Le plus souvent, cet effet consiste en une augmentation de la capacité et des pertes diélectriques du condensateur photosensible, et l'évolution de ΔC quand on modifie les conditions d'excitation de la phosphorescence sans modifier la fréquence du champ électrique de mesure, suit sensiblement l'évolution de la phosphorescence; en général, quand on modifie cette fréquence, le diélectrique excité se comporte comme s'il contenait une répartition continue de dipôles, en ce qui concerne les temps de relaxation. L'intensité du champ paraît avoir de l'importance, même pour des champs assez faibles, et il est regrettable que la plupart des auteurs aient négligé d'en tenir compte.

La coexistence presque constante de l'effet photodiélectrique avec la phosphorescence, ou avec la présence d'électrons piégés, a été mise à profit dans les recherches d'interprétation. Si la conception de Gudden et Pohl, qui faisait intervenir la conductibilité des centres de phosphorescence, paraît devoir être abandonnée aujourd'hui en raison de la découverte ultérieure de phénomènes qu'elle ne peut expliquer, il subsiste deux groupes d'interprétations essentiellement distincts :

a. Dans le premier groupe d'interprétations, la constante diélectrique du phosphore est supposée invariable, et l'effet photodiélectrique est dû à l'augmentation de conductibilité du phosphore sous l'effet de l'irradiation excitatrice, entraînant une modifi-

cation de la capacité et des pertes du condensateur photosensible en raison de l'hétérogénéité du diélectrique (dispersion Maxwell-Wagner). En ce cas, l'effet photodiélectrique ne serait, en fait, qu'un effet de photoconduction.

b. Au contraire, il est admis dans les interprétations du second groupe que l'effet photodiélectrique correspond effectivement à une modification des propriétés diélectriques des cristaux de phosphore (variation de ε'_Φ et de ε''_Φ); on attribue le plus souvent cet effet à la polarisation des pièges ayant capté un électron. Ces pièges garnis constitueraient des dipôles de très haute polarisabilité, ce qui leur permettrait, malgré leur nombre relativement restreint, d'augmenter considérablement la constante diélectrique du cristal, d'autant plus qu'ils seraient plus nombreux, c'est-à-dire que le phosphore serait plus excité, jusqu'à ce que tous les pièges du cristal aient capté un électron.

Bien que la position *b*, la plus fréquemment adoptée, soit dans certains cas la seule possible, et qu'il existe de sérieuses objections à la position *a*, il est hors de doute que la structure granulaire du diélectrique a une influence sur les résultats obtenus; de toutes façons, les hypothèses énoncées en *b* ne suffisent pas à expliquer tous les effets constatés, en particulier l'action de la température. Dans l'état actuel de la question, il ne semble pas que l'on puisse faire un choix définitif entre les deux positions. Au demeurant, il n'est pas impossible que les deux phénomènes se superposent, l'un ou l'autre pouvant devenir prééminent quand certaines conditions expérimentales sont réalisées.

Cette incertitude se retrouve dans les conclusions que l'on peut tirer des travaux précédents : par exemple, l'interprétation *b* nécessite d'admettre une très grande « orbite » pour l'électron piégé (plusieurs mailles cristallines) et des temps de relaxation de 10^{-7} s; et en admettant cette dernière valeur, Herschberger et Leifer [56], dans une étude sur la résonance paramagnétique des phosphores, ont pu négliger l'influence de ces dipôles aux fréquences utilisées dans les cavités résonantes.

Manuscrit reçu le 7 novembre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Lenard P. et Saeland S. — *Ann. Physik*, 1909, **28**, 476.
[2] Lenard P. — *Ann. Physik*, 1910, **31**, 641.
[3] Schmidt F. — *Ann. Physik*, 1914, **44**, 477.
[4] Wagner K. W. — *Archiv. Elektrotechnik*, 1914, **2**, 371.
[5] Gudden B. et Pohl R. W. — *Z. Physik*, 1920, **1**, 365.
[6] Gudden B. et Pohl R. W. — *Z. Physik*, 1920, **2**, 181.
[7] Molthan W. — *Z. Physik*, 1921, **4**, 262.
[8] Gudden B. et Pohl R. W. — *Ann. Physik*, 1922, **68**, 154.
[9] Herweg J. — *Z. Physik*, 1923, **16**, 23.
[10] Herweg J. — *Z. Physik*, 1923, **16**, 29.
[11] Wilde R. — *Z. Physik*, 1923, **15**, 350.
[12] Debye P. — *Polar Molecules*, New-York, 1929.
[13] Breunig E. — *Ann. Physik*, 1931, **11**, 863.
[14] Guillery P. — *Ann. Physik*, 1932, **14**, 216.
[15] Völkl A. — *Ann. Physik*, 1932, **14**, 193.
[16] Martens I. — *Z. Physik*, 1936, **103**, 217.
[17] Destriau G. — *J. Chim. Phys.*, 1938, **35**, 144.
[18] Murphy E. J. et Morgan S. O. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1938, **17**, 640; 1939, **18**, 502.
[19] Gisolf J. H. — *Physica*, 1939, **6**, 84.
[20] Gisolf J. H. — *Physica*, 1939, **6**, 918.
[21] Goos F. — *Ann. Physik*, 1939, **34**, 77.
[22] Goos F. — *Z. Physik*, 1939, **113**, 334.
[23] Streck E. — *Ann. Physik*, 1939, **34**, 96.
[24] Wollweber G. — *Ann. Physik*, 1939, **34**, 29.
[25] Goos F. — *Ann. Physik*, 1940, **37**, 76.
[26] Mott N. F. et Gurney R. W. — Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1940.
[27] Birus K. — *Naturwiss.*, 1941, **29**, 779.
[28] Goos F. — *Ann. Physik*, 1941, **39**, 281.
[29] Goos F. — *Ann. Physik*, 1941, **40**, 425.
[30] Ruffler H. — *Ann. Physik*, 1941, **39**, 203.
[31] Wesch L. — *Ann. Physik*, 1941, **40**, 249.
[32] Streck E. et Goos F. — Kaltes Licht durch Leuchstoffe, 1942, p. 671. *Voir* aussi Hanle W. et Schmillen A. — Fiat *Rev. Germ. Sc.* (*Physics of Solids*), 1939-1946, part 2, p. 185.
[33] Wesch L. — Kaltes Licht durch Leuchstoffe, 1942, p. 487.
[34] Wesch L. — Leuchten fester Stoffe, 1943, p. 124. *Voir* aussi Hanle W. et Schmiller A., *Ibid.*
[35] Ivanov S. — *God. Sof. Inst.* (*Mat. Fiz.*), **16**, 1944, cité par Borisov [48].
[36] Randall J. T. et Wilkins M. H. F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 366.
[37] Curie M. — Fluorescence et Phosphorescence, Paris, 1946.
[38] De Groot W. — *Physica*, 1946, **12**, 402.
[39] Garlick G. F. J. et Gibson A. F. — *Nature*, 1946, **158**, 704.
[40] Krizek V. et Vand V. — *Electr. Eng.*, 1946, 316.
[41] Schmelzer C. — *Fiat Rev. Germ. Sc.* (*Physics of Solids*), 1939-1946, part 2, p. 47.
[42] Garlick G. F. J. et Gibson A. F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **188**, 485.
[43] Saddy J. — *Thèse*, Paris, 1947.
[44] Szigety G. et Nagy E. — *Nature*, 1947, **160**, 641.
[44 *bis*] Nagy E. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 42.
[45] Ruamps J. — *Dipl. Ét. Sup.*, Paris, 1948.
[46] Sikorsky J. U. A. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1948, **60**, 47.
[47] Adirovitch E. I. — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, **66**, 601.
[48] Borisov M. — *C. R. Acad. Sc. Bulgare*, 1949, **2**, 33.
[49] Fröhlich H. — Theory of Dielectrics, Oxford, 1949.
[50] Garlick G. F. J. — Luminescent Materials, Oxford, 1949.
[51] Garlick G. F. J. et Gibson A. F. — *Proc. Phil. Soc.*, 1949, A **62**, 731.
[52] Garlick G. F. J., Wells A. F. et Wilkins M. H. F. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 399.
[53] Pringsheim P. — Fluorescence and Phosphorescence, New-York, 1949.
[54] Matthias B. T. — *Science*, 1951, **113**, 591.
[55] Böttcher C. J. F. — Theory of Electric Polarisation, Elzevier Publish. Co, 1952.
[56] Hershberger W. D. et Leifer H. N. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 714.
[57] Dropkin J. J. — The dielectric properties of photoconducting phosphors, Polytechnic Inst. of Brooklyn, N6 onr-26.312, 1952.
[58] Roberts S. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 850; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 35.
[59] Freyman M. et Freyman R. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 203.
[60] Roux J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2492.

LETTRES A LA RÉDACTION

SUR LES PROPRIÉTÉS TRIBOÉLECTRIQUES DE DIVERS TISSUS EN FIBRES SYNTHÉTIQUES

Par MM. Eugène Darmois et André Marais.

Dans un travail paru précédemment (*C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1456), nous avons montré que les tissus renfermant du chlorure de polyvinyle pur (C. P. V.) s'électrisaient énergiquement par frottement. Leur charge est négative, quelle que soit la nature du frottoir (étoffe, main, métal, ébonite).

A la température ordinaire, dans une atmosphère moyennement humide, la charge prise par le tissu semble uniquement limitée par la déperdition dans l'air ambiant.

Des résultats analogues s'obtiennent pour des tissus où les fibres en C. P. V. sont mélangées à une petite quantité de fibres synthétiques (Nylon) ou naturelles (laine).

Il était intéressant d'envisager la tenue de ces tissus dans des atmosphères chargées en humidité. Nous avons étendu notre travail à des tissus divers.

Dans le tableau I, ces tissus sont désignés par leur nom industriel; nous avons rappelé en face de ce nom leur composition :

Tableau I.

Rhovyl (fibre Rhovyl)..	Chlorure de polyvinyle pur (C. P. V.)
Rhovylon	82 pour 100 C. P. V. + 18 pour 100 nylon
Rhovylaine........	82 pour 100 C. P. V. + 18 pour 100 laine
Rhovyl, viscose...	Mélange de 82 pour 100 de fibre C. P. V. + 18 pour 100 de fibre viscose
Dacron (Térylène).	Polytéréphtalate de glycol
Orlon (Fibre D)...	Polyacrylonitrile
Dynel.............	Copolymère 60 pour 100 C. P. V., 40 pour 100 acrylonitrile
Acrylan..........	Copolymère acrylonitrile + acétate de vinyle

Dispositif expérimental. — Ces tissus sont employés sous forme d'échantillons de $4 \times 7{,}5$ cm environ (30-32 cm²). Pour opérer dans des conditions comparables avec tous les tissus, le frottoir est une baguette d'acier inoxydable, tenue à la main et reliée à la terre; le tissu est posé lui-même sur une plaque du même acier reliée également à la terre.

La densité électrique obtenue est mesurée, comme dans le travail cité plus haut, dans un cylindre de Faraday, avec les précautions d'usage. L'électroscope utilisé est étalonné en empruntant des charges à une armature de condensateur de surface connue chargée à un potentiel connu.

La température du local où ont lieu les mesures est maintenue aux environs de 20° C. On réalise divers degrés hygrométriques en évaporant dans l'air de la pièce une masse d'eau. L'humidité relative est mesurée à l'aide du dispositif Philips PR 6000 H à chlorure de lithium, qui représente à l'heure actuelle l'un des meilleurs hygromètres.

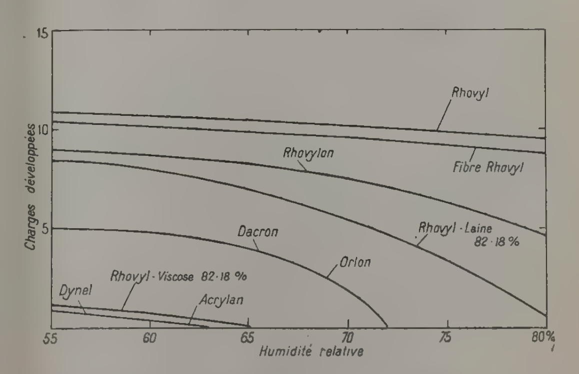
Les échantillons sont suspendus à des supports isolants dans l'atmosphère humide; les expériences sont faites quand l'échantillon s'est mis en équilibre avec cette atmosphère. Les densités électriques mesurées sont légèrement fluctuantes; une densité notée 9 peut varier, par exemple, de 8 à 10.

Dans le tableau et les courbes suivants, les chiffres indiqués correspondent donc à des valeurs moyennes.

Dans le tableau II, les densités électriques sont toutes négatives nous indiquons leur valeur absolue en unités C.G.S. électrostatiques par centimètre carré.

Tableau II.

Humidité relative (pour 100)...........	55.	60.	65.	70.	75.	80.
Rhovyl (Toile)......	11	10,7	10,5	10,2	9,9	9,5
Rhovyl (fibre).......	10,5	10,2	9,8	9,5	9,2	8,8
Rhovylon...........	9	8,6	8,2	7,5	6,3	4,6
Rhovylaine..........	8,5	8	7	5,5	3,5	0,5
Rhovyl, Viscose.....	1,2	0,7	0	0	0	0
Dacron..............	5	4,7	4	2	0	0
Orlon...............	5	4,7	4	2	0	0
Dynel...............	1,0	0,4	0	0	0	0
Acrylan.............	1,0	0,4	0	0	0	0



Les courbes de la figure ont été obtenues en utilisant les chiffres du tableau II.

On voit que, pour les humidités importantes, les tissus en C.P.V. pur gardent bien leur électrisation; même résultat pour ceux qui contiennent une faible proportion de fibres étrangères bien choisies. Tous les autres tissus essayés ne tiennent pas dans les humidités supérieures à 60-65 pour 100.

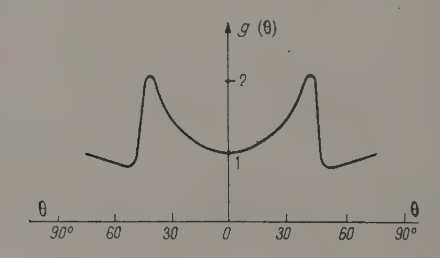
Manuscrit reçu le 15 janvier 1954.

INFLUENCE DE LA DISTRIBUTION ÉNERGÉTIQUE DES ÉLECTRONS SUR LE RENDEMENT MOYEN D'ÉMISSION SECONDAIRE D'UN ISOLANT

Par Jean SALMON,

Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France, Paris.

Au cours d'une étude théorique de l'amorçage d'une décharge haute fréquence dans un gaz aux faibles pressions [10^{-2} mmHg], nous avons été amenés à calculer la valeur moyenne du rendement d'émission secondaire d'un isolant en tenant compte de la distribution énergétique des électrons qui le frappent. Nous allons exposer ce calcul. Précisons tout d'abord que par rendement d'émission secondaire on entend le rapport du nombre total d'électrons secondaires émis au nombre d'électrons primaires. Ce rendement $\delta(v, \theta)$ est une fonction de la vitesse v et de l'angle d'incidence θ. D'autre part, si les électrons possèdent une fonction de distribution des vitesses f, la probabilité pour un électron de frapper l'isolant avec une vitesse v et une incidence θ est une fonction $P(v, \theta)$ de ces deux grandeurs liée à f. On conçoit dès lors



que la valeur moyenne de δ donnée par l'intégrale

$$\bar{\delta} = \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} P\,\delta\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}\theta$$

possède un intérêt physique incontestable.

Nous allons calculer cette quantité dans le cas où la fonction de distribution est maxwellienne et où l'isolant est en Pyrex.

Rappelons tout d'abord que dans ces conditions (d'après la théorie cinétique des gaz)

$$f = \left(\frac{m}{2\pi K T_e}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2KT_e}},$$

$$P = \left[\frac{2\pi m}{KT_e}\right]^{\frac{1}{2}} 2\pi f v^3 \sin\theta \cos\theta,$$

avec :

m, masse de l'électron;
K, constante de Boltzmann;
T_e, température des électrons.

D'autre part, les variations de δ avec v et θ ont été déterminées expérimentalement par Mueller et Kollath. Les résultats de ces auteurs sont exprimés en considérant non plus les vitesses des électrons, mais les énergies V mesurées en électron-volts. Il nous sera commode de faire les changements de variables suivants :

$$v = \left(\frac{2\,\mathrm{eV}}{m}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad V_e = \frac{KT_e}{e}, \qquad x = \frac{V}{V_e}$$

et de représenter δ par la fonction :

$$\delta = aV^\alpha e^{-bV} g(\theta),$$

$$a = 0{,}134, \qquad b = 1{,}407.10^{-3},$$

$$\alpha = 0{,}563, \qquad g(0) = 1, \qquad V \leqq 1\,000\ \mathrm{V}$$

dans laquelle $g(\theta)$ est une fonction que l'on détermine graphiquement d'après les données de Kollath et dans laquelle l'expression $aV^\alpha e^{-bV}$ est en bon accord avec les résultats de Mueller relatifs à l'étude sous incidence normale [*fig.*, $\theta = 0$, $g(\theta) = 1$].

L'expression.

$$\bar{\delta} = \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \delta P\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}\theta$$

s'écrit avec les changements de variables cités plus haut :

$$\bar{\delta} = \left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2g(\theta)\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{d}\theta\right]\left[aV_e^\alpha \int_0^\infty x^{\alpha+1} e^{-x(1+bV_e)}\,\mathrm{d}x\right],$$

l'intégration graphique de $g(\theta)\sin\theta\cos\theta$ donne

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2g(\theta)\sin\theta\cos\theta = 1{,}17.$$

D'autre part

$$\int_0^\infty x^{\alpha+1} e^{-x(1+bV_e)}\,\mathrm{d}x = \frac{\Gamma_{\alpha+2}}{(1+bV_e)^{\alpha+2}},$$

désignant la fonction eulérienne de seconde espèce.

Il vient successivement

$$\bar{\delta} = \frac{1{,}17\,a V_e^\alpha \Gamma_{\alpha+2}}{(1+bV_e)^{\alpha+2}}$$

et

$$\bar{\delta} = \frac{0{,}217\,V_e^{0,563}}{(1+0{,}0014\,V_e)^{2,563}}.$$

Cette formule liant le rendement moyen d'émission secondaire à la température électronique sera utilisée par nous dans un prochain article sur la décharge haute fréquence aux faibles pressions.

Manuscrit reçu le 7 janvier 1954.

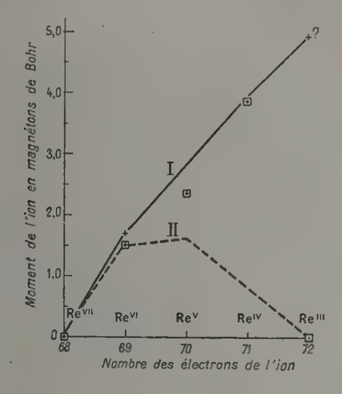
MUELLER. — *J. Appl. Phys.*, 1945, **16**, 453.
KOLLATH. — *Physik. Zeits.*, 1937, **38**, 202.

SUR LE COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DU RHÉNIUM TRIVALENT

Par Nicolas PERAKIS,
Laboratoire Pierre Weiss, Strasbourg.

Les composés du rhénium hepta-, hexa- et tétravalent sont les seuls composés de ce métal dont les propriétés magnétiques soient bien connues. Ils sont en général bien définis et très stables à la température ordinaire, notamment ceux du rhénium tétravalent. Il n'en est pas de même des sels du rhénium penta- et trivalent; $ReBr_3$, dont il sera question ici, par exemple, s'altère assez rapidement au contact de l'air. Quant aux composés du rhénium di- et monovalent, il ne semble pas qu'ils aient été isolés jusqu'ici.

L'ion Re^{VII}, du type gaz rare, a un faible paramagnétisme constant dont la valeur atomique, déterminée à partir de Re_2O_7 et des perrhénates [1], est $9,1 \cdot 10^{-6}$.



Les ions Re^{VI} et Re^{IV}, respectivement à un et trois électrons non compensés, se comportent, eux aussi, normalement : ils possèdent un paramagnétisme variable, avec $\Delta \sim 100$. Leurs moments sont très voisins des valeurs calculées en tenant compte du spin seul, ainsi qu'on peut le voir sur le graphique ci-dessous : la courbe I est calculée dans l'hypothèse du spin seul, la courbe II en supposant les multiplets très larges (Hund); les carrés et les croix représentent respectivement les valeurs de Schüth et Klemm [2] et les nôtres [3].

Tout ce que l'on sait du comportement magnétique des ions Re^{V} et Re^{III} est dû à Schüth et Klemm (*loc. cit.*). Ils trouvent pour le rhénium pentavalent, à l'état de $ReCl_5$, un paramagnétisme de Weiss, avec $\Delta = 265$, et un moment de 2,34 magnétons de Bohr, et pour le rhénium trivalent, à l'état de $ReCl_3$ et $ReBr_3$, un faible paramagnétisme, indépendant de la température probablement, du même ordre que celui du rhénium heptavalent. La curieuse compensation entre spin et orbite formulée par la théorie de Hund serait ainsi réalisée par le rhénium trivalent, homologue supérieur de l'ion Mn^{III}. Toutefois, elle s'accorde mal avec le comportement des autres ions du rhénium, notamment avec le moment de l'ion Re^{IV}, qui est pratiquement celui d'un spin à trois électrons

Déjà, le moment déficitaire 2,34 attribué à l'ion Re^{V}, beaucoup trop fort par rapport au moment 1,63 calculé pour cet ion par la formule de Hund (courbe II), semble indiquer que le pentachlorure qui a servi à le déterminer était altéré. Il en serait de même des composés $ReCl_3$ et $ReBr_3$ utilisés par Schüth et Klemm, d'après une étude cryomagnétique que j'ai faite récemment d'une préparation de Johnson, Matthey et Co, de Londres, contenant un pourcentage non déterminé de tribromure de rhénium. Ce produit a montré un paramagnétisme *variable*, avec $\Delta = 144$, ce qui exclut le moment nul prévu par la théorie de Hund.

Laissé au contact de l'air, ce produit est devenu rapidement diamagnétique, en augmentant sensiblement de poids (9 pour 100). Aussi, pour fixer définitivement le comportement magnétique du rhénium trivalent, est-il indispensable de distiller directement le produit étudié, trichlorure ou tribromure, dans l'ampoule même qui doit servir pour les mesures magnétiques.

Manuscrit reçu le 6 janvier 1954.

[1] PERAKIS N. et CAPATOS L. — *J. Physique Rad.*, 1935, **6**, 462.
[2] SCHÜTH W. et KLEMM W. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1934, **220**, 193.
[3] PERAKIS N., KARANTASSIS T. et CAPATOS L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 1369. La valeur 1,69 relative à l'ion Re^{VI}, déterminée à partir de $ReOCl_4$, est inédite.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOURCES DE POLONIUM

Par Mlle Marie ADER,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.

Poursuivant l'étude des particules de grands parcours [1] émis par les sources de polonium, nous avons voulu en établir l'origine et la nature.

Après avoir éliminé les hypothèses de l'action des rayons α de 5,2 MeV du polonium sur l'hydrogène, l'azote et sur le support de la source, nous avons cherché si cette émission ne serait pas due à une impureté restée en cours de préparation du polonium; et nous avons essayé de voir à l'aide d'écrans appropriés, parmi les noyaux légers, lequel pourrait être responsable de ces grands parcours. Aucun des éléments employés n'a encore donné de résultats positifs et l'hypothèse de l'émission par les noyaux du polonium semble seule persister.

Pour tenter de déterminer la nature de ces particules, diverses techniques : effacement partiel des traces, sous développement des émulsions, examen approfondi de plaques présentant des traces de protons et de grands parcours de rayons α et de grands parcours, étude de la densité de grains en fin de parcours. Ces études indiquent que ces grands parcours sont des particules lourdes. Un compteur à particules lourdes les a également décelées. D'autre part, la comparaison des courbes de ces grands parcours

avec les courbes de protons obtenues par MM. Tsien [2], Juric [3], Ruhla [4], dans leurs travaux sur le bombardement de cibles hydrogénées par les rayons α du polonium, semble présenter deux phénomènes différents : la courbe des grands parcours que j'observe a l'allure d'une courbe associée à un phénomène de tripartition.

On pourrait donc penser que nous sommes en présence : ou bien d'une structure fine du polonium difficile à interpréter ou peut être d'une fission spontanée ou provoquée des noyaux de polonium, les très longues traces correspondraient à l'émission d'une particule légère telle qu'une particule α comme dans la tripartition de l'uranium [6].

Manuscrit reçu le 4 janvier 1954.

[1] Ader M. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 60.
[2] Tsien M. — *J. Physique Rad.*, 1940, **1**, 1.
[3] Juric M. — *Bull. Soc. Phys.*, Belgrade, août 1953.
[4] Ruhla M. — *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1953.
[5] Suggestion de M. Magnan.
[6] Suggestion de M. Vigneron.

NOUVELLE BANDE D'ABSORPTION DU FLUORURE DE LITHIUM IRRADIÉ AUX RAYONS X

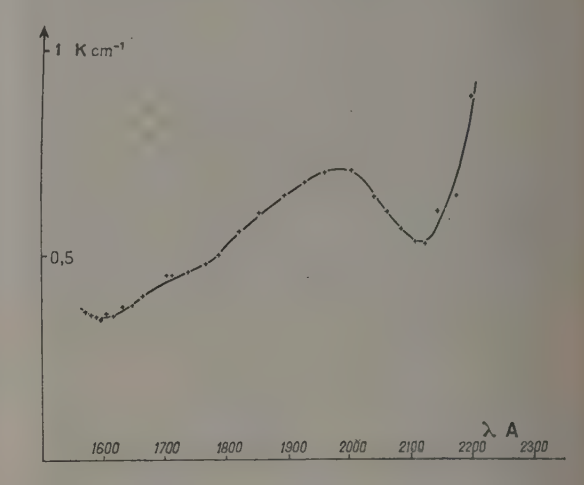
Par Mme Andrée Johannin-Gilles,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.

A notre connaissance, les études de bandes d'absorption obtenues par coloration aux rayons X de cristaux de fluorure de lithium s'arrêtent au-dessus de 2 000 Å. Uchida et Yagi [1] donnent un tableau des bandes du fluorure de lithium irradié jusqu'à la bande *F*. Delbecq et Pringsheim [2] signalent à 2 220 Å une bande qui se produit dans un cristal irradié après blanchiment du cristal par irradiation dans la bande *F*.

Nous avons étudié dans l'ultraviolet plus lointain l'absorption d'un cristal de fluorure de lithium irradié aux rayons X. Nous avons constaté une augmentation générale de l'absorption et, à côté de la bande *F* précitée, la présence d'une nouvelle bande dont le maximum est aux environs de 2 000 Å et qui s'étend dans l'ultraviolet de Schumann jusque vers 1630 Å. La figure représente la différence des coefficients d'extinction d'un cristal de fluorure de lithium de fabrication anglaise avant et après irradiation.

Une étude plus complète, à différentes températures et avec irradiation en lumière ultraviolette sera nécessaire pour déterminer la nature de cette bande. Nous publions toutefois ces premiers résultats parce qu'à l'heure actuelle, notre spectrographe étant démonté, il ne nous est possible de faire aucune expérience complémentaire.

La bande est trop éloignée de la limite de transparence du fluorure de lithium pour qu'il s'agisse d'une bande β de perturbation de la fréquence propre du cristal, analogue à celle observée dans l'iodure de potassium par Delbecq, Pringsheim et Yuster [3].



Elle pourrait être du même type que la bande *K* de Uchida, Ueta et Nakai [4] qui attribuent cette bande *K* à deux vacances négatives liées par un seul électron soit au même mécanisme que celui des centres *R* de Seitz. Une comparaison des fréquences d'absorption analogue à celle faite récemment par Glasner et Tompkins [5] montre que la bande observée pourrait également être due aux centres V_2 ou V_3 [6], centres constitués par deux vacances d'ions positifs piègeant respectivement un ou deux trous.

Manuscrit reçu le 23 décembre 1953.

[1] Uchida Y. et Yagi H. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 109.
[2] Delbecq C. J. et Pringsheim P. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 794.
[3] Delbecq C. J., Pringsheim P. et Yuster P. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 574.
[4] Uchida Y., Ueta M. et Nakai Y. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1951, **6**, 107.
[5] Glasner A. et Tompkins F. C. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1817.
[6] Seitz F. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 529.
Nagamiya T. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 358.
Alexander J. et Schneider E. E. — *Nature*, 1949, **164**, 653.
Casler, Pringsheim P. et Yuster P. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1564.

COMMUNICATIONS

A LA

RÉUNION INTERNATIONALE DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Paris, 29 *juin*-3 *juillet* 1953

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 193.

MOLÉCULES POLYATOMIQUES DANS LES ÉTOILES CARBONÉES FROIDES (1)

Par P. SWINGS,

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége (Belgique).

Les étoiles carbonées froides présentent quatre caractéristiques spectroscopiques inexpliquées :

a. Un système de bandes d'absorption couvrant la région λ 4 200-λ 5 200, appelé les bandes de Merrill-Sanford;

b. Un système de bandes d'absorption ultraviolettes, intenses, dans la région λ 3 850-λ 3 300, découvertes par Swings et K. N. Rao;

c. Le « groupe 4 050 » (en absorption);

d. Un continuum intense dans le violet et l'ultraviolet, commençant à se manifester aux environs de λ 4 500.

Les systèmes *a*, *b*, et *c* ne peuvent être attribués à des molécules diatomiques. Ils sont dus à une ou, plus probablement, plusieurs molécules polyatomiques. Le groupe 4 050 semble bien être attribuable à la molécule C_3. Les systèmes de Merrill-Sanford et de l'ultraviolet ne sont, peut-être, pas dus à C_3, mais semblent bien appartenir à une ou plusieurs molécules polyatomiques apparentées à C_3, c'est-à-dire contenant du carbone (et, peut-être de l'hydrogène ou de l'azote, moins probablement de l'oxygène, qui est peu abondant dans les étoiles carbonées). Il serait extrêmement intéressant d'étudier soigneusement les régions λ 4 200-λ 5 200 et λ 3 400-λ 3 900 dans les sources de laboratoire qui montrent le groupe 4 050 en émission ou en absorption. Certes, ces sources ont d'habitude un spectre complexe où se retrouvent les bandes de CN, C_2, CH, ... et il faudra rechercher des émissions relativement faibles parmi ces bandes de radicaux diatomiques.

Le groupe 4 050 est intense en émission dans les comètes. Il y a quelque évidence suivant laquelle certaines bandes du système ultraviolet des étoiles carbonées seraient aussi présentes dans les comètes. Quant au système de Merrill-Sanford, on ne peut, à l'heure actuelle, décider si, oui ou non, il se manifeste dans les comètes.

Le continuum d'absorption semble bien dû à des particules solides de carbone (noir de fumée) présentes dans les atmosphères des étoiles carbonées froides ou à des molécules polyatomiques intermédiaires entre les atomes H, C, N et les poussières graphitiques. Il y a une quinzaine d'années, J. A. O'Keefe [1] avait envisagé la possibilité d'expliquer les variations de l'étoile R Coronæ Borealis par la formation et la dissipation d'un nuage de noir de fumée dans cette étoile variable. Sans prendre position en ce qui concerne l'intéressante hypothèse de O'Keefe, nous suggérons, avec B. Rosen [2] que le continuum des étoiles carbonées froides est produit par des particules de carbone, ou par des molécules polyatomiques apparentées. Les molécules polyatomiques produisant les caractéristiques *a*, *b* et *c* ci-dessus sont vraisemblablement présentes dans les mêmes régions atmosphériques que les poussières de suie.

(1) Les détails de ce travail pourront être trouvés dans les trois notes suivantes :

a. (En collaboration avec A. McKellar et K. N. Rao), Spectra of the Late N-Type Stars in the Ultraviolet and Blue-Green Regions, *Monthly Notices Roy. Astr. Soc.*, à l'impression, 1953;

b. Le rôle des poussières dans les atmosphères des étoiles froides. *Ann. Astroph.*, à l'impression, 1953;

c. Nouvelles correspondances entre les spectres des comètes et des étoiles N. *Ann. Astroph.*, à l'impression, 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] O'Keefe J. A. — *Astroph. J.* **90**, 1939, 294.

[2] Rosen B. et Swings P. — *Ann. Astroph.*, **16**, 1953, 82.

LA STRUCTURE DES INTERMÉDIAIRES DANS LA FORMATION DU CARBONE A PARTIR DES COMPOSÉS ORGANIQUES. LEURS SPECTRES INFRAROUGES ET ULTRAVIOLETS

Par Dušan HADŽI,
Université de Ljubljana (Yougoslavie).

Les méthodes purement chimiques ne nous ont pas donné jusqu'à présent une image satisfaisante de la structure des subtances macromoléculaires qui sont reliées d'une façon ou de l'autre au processus de la formation du carbone. Ceci est aussi vrai de la houille que des substances bitumineuses, soit d'origine géologique, soit artificielles. Ces substances, de poids moléculaire moyen excédant 1000, échappent aux méthodes de séparation et identification habituelles en Chimie organique. L'hydrogénation destructive et l'oxydation au permanganate ont montré la présence des systèmes aromatiques, sans dire grand chose du degré de condensation ou même de la façon dont les cycles sont accolés. D'autre part, la structure de ces substances est bien intéressante aux points de vue : du mécanisme de la formation du carbone, de l'importance de celui-ci pour les différents processus de carbonisation et de la combustion incomplète dans la technique. Ces temps derniers, un nombre considérable de publications ont paru sur ce sujet. La majeure partie de ces travaux est relative au cas des flammes lumineuses. Dans leurs publications, Parker et Wolfhardt [1] ainsi que Thomas [2] ont postulé les hydrocarbures macromoléculaires comme intermédiaires dans la formation du noir de fumée. Arthur [3] et Garner [4] ont examiné spectroscopiquement ces intermédiaires hypothétiques; le dernier de ces auteurs, en collaboration avec Whiffen, attribue les bandes d'absorption caractéristique dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge aux structures fulvéniques.

Le travail présent ne s'occupe pas du cas des flammes, mais plutôt de la pyrogénation des hydrocarbures en l'absence d'oxygène. Dans cette communication, nous donnerons les résultats de la recherche spectroscopique, sans entrer dans les questions du mécanisme de la formation du carbone. Nous avons examiné un nombre de substances ayant des propriétés physiques et chimiques fort semblables, nommées ici asphaltènes, que nous supposons être les représentants typiques des intermédiaires dans la formation de carbone par pyrolyse [5].

Partie expérimentale. — La pyrogénation du naphtalène et de l'anthracène a été effectuée dans un tube de verre scellé et préalablement évacué pendant 3 à 5 h à 400°. Le chlorure de polyvinyle a été pyrogéné à la même température dans une atmosphère de N_2. Le benzène a été pyrolysé en faisant circuler sa vapeur, diluée par N_2, à travers un tube en porcelaine, porté à 750° environ. Pour préparer les asphaltènes à l'aide du $AlCl_3$, on chauffait le naphtalène ou l'anthracène respectivement, avec 10 pour 100 du $AlCl_3$ anhydre à 180°. Les fractions qui ont servi pour l'examen spectroscopique, ont été recueillies à partir de ces produits bruts, ainsi que des résidus de la distillation du pétrole, des extraits de la houille et du goudron, en dissolvant la substance en question dans du benzène et ajoutant une quantité double d'éther de pétrole. Les asphaltènes sont précipités ainsi comme une poudre brunâtre très fine. Pour l'enregistrement des spectres infrarouges, nous nous sommes servi d'un appareil Perkin-Elmer mod. 21. Les asphaltènes ont été examinées en forme des couches assez épaisses, déposées par l'évaporation d'une solution dans la tétraline. L'absorption dans l'ultraviolet a été mesurée avec un instrument Beckman DU. Nous nous sommes servi du dioxanne comme solvant.

Résultats et discussions. — Les spectres infrarouges des asphaltènes provenant des différents composés organiques, sont très semblables. La région de 3 μ montre des bandes à 3,3,; 3,43 et 3,5 μ. Ces bandes dérivent sans doute des vibrations de valence du groupe C—H, aromatique et saturé respectivement. Dans la région de 6 μ, nous voyons plusieurs bandes, d'intensité moyenne ou faible, qu'on peut attribuer aux doubles liaisons, cycles aromatiques et déformations du groupe C—H respectivement. La partie la plus intéressante est celle entre 11 et 15 μ. Ici, en général, trois bandes bien prononcées apparaissent, à côté de quelques bandes plus faibles. La position de ces trois bandes est à 13,2; 12,2 et 11,2 μ environ. La position exacte et l'intensité relative varient selon l'origine de l'asphaltène. Dans les spectres des hydrocarbures aromatiques, la région entre 11 et 15 μ contient les vibrations γ(C—H), qui sont bien caractéristiques des combinaisons individuelles. Voyant apparaître les trois bandes dans tous les spectres des asphaltènes, nous avons pensé à la présence de quelque hydrocarbure particulier. Par conséquent, nous avons examiné un nombre considérable d'hydrocarbures polycycliques, sans rencontrer une courbe d'absorption semblable à celle de nos asphaltènes. Une autre explication de ces maxima d'absorption paraît, par suite, plus plausible. Selon cette explication, les trois maxima ne seraient pas dus à un hydrocarbure individuel, mais plutôt à la superposition d'un nombre de bandes, appartenant aux différents systèmes polycycliques. Les molécules des asphaltènes seraient ainsi formées de plusieurs de ces systèmes polycycliques, liés entre eux par des liaisons simples (par exemple comme les dinaphtyles, les dianthryles), éthyléniques ou courtes chaînes ali-

phatiques. Chaque groupement polycyclique partiel contribuerait ainsi par ses propres bandes γ(C — H), à l'absorption totale de l'asphaltène. Les bandes qui

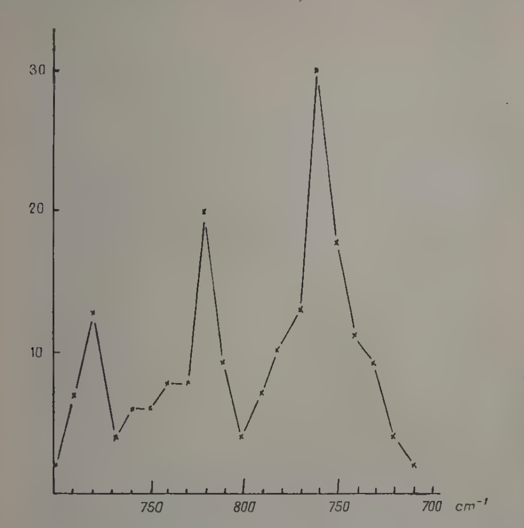


Fig. 1. — Diagramme montrant la répartition des bandes γ(C—H) par intervalles de 10 cm^{-1} (abscisses). Le nombre des bandes est porté en ordonnées.

apparaissent le plus souvent parmi les systèmes polycycliques participant à la formation des molécules de l'asphaltène, détermineraient ainsi la position des maxima dans son spectre. La structure des asphaltènes selon cette explication est bien en accord avec leurs propriétés physico-chimiques, selon les travaux de Eilers [6]. L'interprétation des spectres est, sinon prouvée, du moins aidée, par la figure 1, qui montre la répartition des bandes γ(C—H) dans une sélection des spectres des hydrocarbures polycycliques. En abscisses sont portés les intervalles par 10 nombres d'onde, en ordonnées le nombre des bandes fortes qui tombent dans un intervalle. Pour cette représentation, nous avons choisi par hasard environ 40 hydrocarbures aromatiques parmi mes propres enregistrements et ceux de Cannon [7]. Il est bien évident que les maxima du diagramme coïncident avec ceux des spectres, et même que la hauteur correspond aux intensités relatives dans la figure 2.

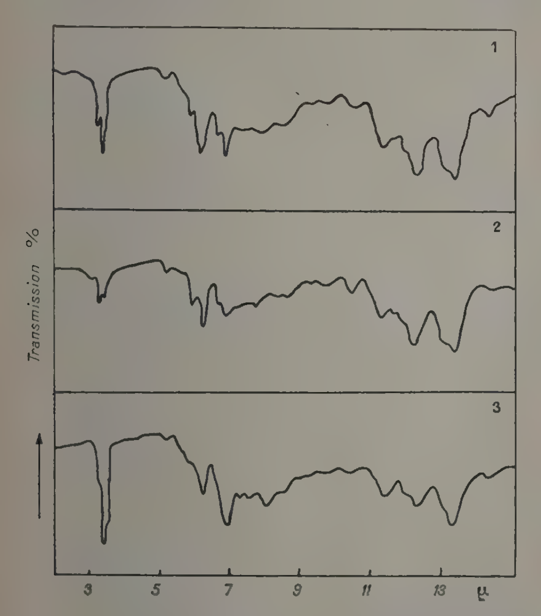


Fig. 2. — Spectres infrarouges des asphaltènes préparés : (1) par réaction du naphtalène sur $AlCl_3$, (2) par pyrogénation du naphtalène, (3) par pyrogénation du chlorure de polyvinyle.

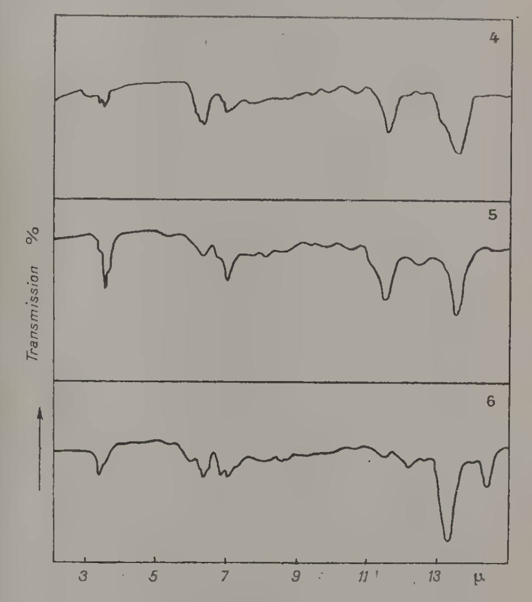


Fig. 3. — Spectres infrarouges des asphaltènes préparés : (4) par pyrogénation de l'anthracène, (5) par réaction de l'anthracène sur $AlCl_3$, (6) par pyrogénation du benzène.

L'absorption à 13,2 μ est caractéristique du cycle benzénique substitué en ortho et du cycle monosubstitué, ou, encore d'un cycle qui participe au système polycyclique par deux liaisons adjacentes. L'absorption près de 12,2 μ est caractéristique des systèmes angulaires (par exemple phénanthrène), celle près de 11,2 μ des hydrogènes placés en méso dans l'anthracène [7]. Ce sont, en même temps, les positions de nos bandes les plus fortes. Remarquons que dans le spectre de l'asphaltène provenant du naphtalène, l'intensité relative de ces trois bandes est la même que dans l'asphaltène provenant de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle (*fig.* 2). Pour le mécanisme de la formation des asphaltènes, il est bien important que la pyrogénation de l'anthracène et du naphtalène respectivement, donnent des asphaltènes, qui ne diffèrent de ceux préparés par l'action de $AlCl_3$ sur les mêmes hydrocarbures, que par le contenu des groupes C—H saturés, comme le montre

l'absorption dans la région 3,5 μ. Les trois bandes caractéristiques apparaissent aussi dans les spectres des asphaltènes de la houille et du goudron (*fig.* 4).

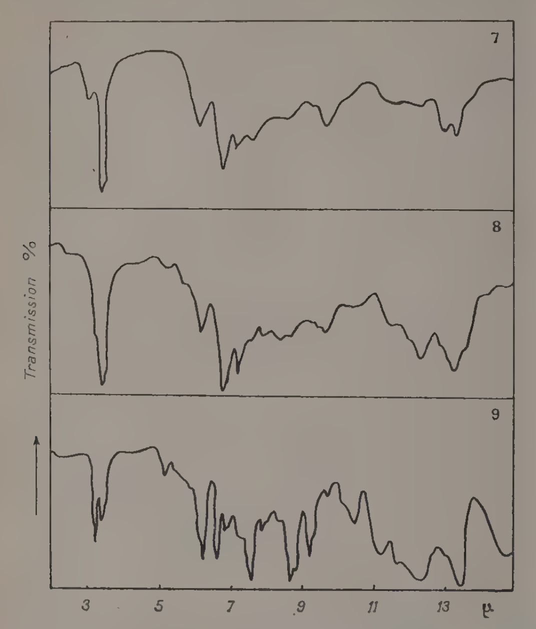


Fig. 4. — Spectres infrarouges des asphaltènes extraits : (7) de l'extrait de la houille « Raša », (8) du goudron, (9) des résidus de la distillation du pétrole.

Les asphaltènes provenant de l'anthracène et du benzène montrent une répartition d'intensité différente de ceux décrits préalablement (*fig.* 3). On peut bien comprendre que la bande de 12,2 μ soit faible dans les dérivés anthracéniques, et que la bande de 13, 2 μ soit particulièrement forte dans une matière qui s'est formée de la même façon que le biphényle et ses homologues supérieurs. Évidemment, il n'est pas possible d'identifier quelque asphaltène avec des structures connues, mais on peut formuler néanmoins une conclusion concernant le type du système cyclique qui y prédomine.

Les absorptions de trois asphaltènes dans l'ultraviolet sont reproduites dans la figure 5. Ici on peut remarquer une différence entre l'asphaltène provenant du clorure de polyvinyle et ceux du naphtalène. Le fait que l'absorption la plus forte est près de 260 mμ parle en faveur de la thèse, que les asphaltènes contiennent les systèmes aromatiques avec un nombre de cycles moyens, qui ne sont pas conjugués entre eux.

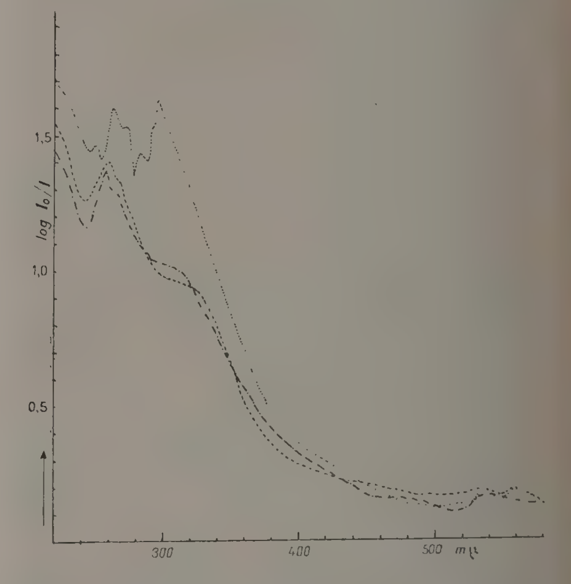


Fig. 5. — Spectres ultraviolets : - - - - -, comme (1); -·-·-·-·- comme (2); ...., comme (3) de la figure 2. Solutions 1/500 000e dans le dioxanne.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Parker W. G. et Wolfhard H. G. — *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2038.

[2] Thomas N. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 899.

[3] Arthur J. R., Kapur P. K. et Napier D. H. — *Nature*, 1952, **169**, 372.

[4] Garner F. H., Long R. et Thorp N. — *Fuel*, 1953, **32**, 116.

[5] Hadži D. — *Fuel*, 1953, **32**, 112.

[6] Eilers H. — *J. Phys. and Coll. Chem.*, 1949, **59**, 1195.

[7] Cannon C. G. et Sutherland G. B. B. M. — *Spectrochim. Acta*, 1951, **4**, 373.

LES SPECTRES ET LA CONSTITUTION DES COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR DE L'IODE

Par J. A. A. KETELAAR,
Laboratoire de Chimie physique de l'Université d'Amsterdam (Pays-Bas).

Les solutions de l'iode dans des solvants peuvent être distinguées selon leur couleur en solutions brunes (ou rouges) et en solutions violettes. Les premières ne sont pas seulement caractérisées par une bande d'absorption dans le visible (4 600-4 800 Å), mais surtout aussi par une bande beaucoup plus intense dans l'ultraviolet (2 700-3 700 Å), absente dans le spectre du gaz. Les solutions dans certains solvants, par exemple dans les oléfines méthylées ou chlorées, bien que violettes, montrent néanmoins une bande dans cette même région ultraviolette, indiquant la présence d'une même sorte de solvation de l'iode que dans les solutions brunes. Cette absorption à de courtes longueurs d'onde est absente pour les solutions aussi violettes (5 200 Å) dans des solvants vraiment inactifs, comme les hydrocarbures saturées, CCl_4 et CS_2.

Nous avons étudié les spectres d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet pour des mélanges ternaires de l'iode, du solvant « actif » B formant des complexes, et d'un solvant inerte C, comme le CCl_4 et l'hexane normal pur [1].

Nous avons déterminé la constante d'équilibre de l'association de l'iode avec les molécules du solvant actif B selon :

$$I_2 + n\mathrm{B} \rightleftharpoons I_2 n\mathrm{B}.$$

Nous avons trouvé que toujours $n = 1$, même dans le solvant actif pur.

La méthode graphique employée est basée sur l'application de la loi de masse qui fournit l'expression [2]

$$\frac{1}{(e_\mathrm{I} - e_\mathrm{F})} = \frac{1}{K_\mathrm{C}\, c_\mathrm{B}(e_\mathrm{C} - e_\mathrm{F})} + \frac{1}{(e_\mathrm{C} - e_\mathrm{F})}, \qquad (1)$$

avec e_I, e_F et e_C les coefficients d'extinction respectivement de l'iode total (valeur expérimentale basée sur la quantité totale de l'iode), de l'iode libre (déterminé dans le solvant inactif pur) et du complexe $I_2\mathrm{B}$; c_B est la concentration du solvant actif. Un diagramme avec $\frac{1}{e_\mathrm{I} - e_\mathrm{F}}$ et $\frac{1}{c_\mathrm{B}}$ comme ordonnées et abscisses nous fournit des droites dont on peut déduire en même temps la valeur du coefficient d'extinction du complexe e_C et la constante d'équilibre K_C.

La même formule avec la substitution de la concentration c_B par la fraction moléculaire x_B donne la constante plus fondamentale K_X au lieu de K_C.

Les résultats obtenus se rangent très bien sur des lignes droites (*fig.* 1) dans toute la région des concentrations jusqu'au pur solvant actif ($x_\mathrm{B} = 1$).

Les valeurs de la constante d'équilibre, dérivées des observations dans la région du visible et dans celle de l'ultraviolet, correspondent complètement, montrant que les deux bandes sont de la même origine (tableau I).

Les complexes formés par l'iode avec des composés

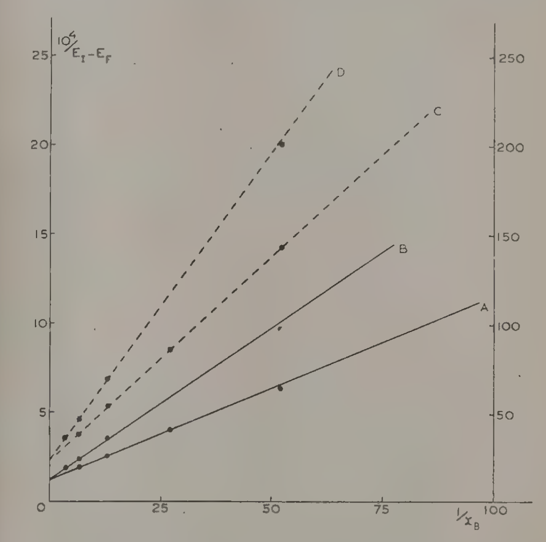


Fig. 1. — Extinction des solutions de l'iode dans des mélanges de dioxanne et *n*-hexane. $\frac{10^4}{(e_\mathrm{I} - e_\mathrm{F})}$ en fonction de la fraction de dioxanne $\frac{1}{x_\mathrm{B}}$.

—— Absorption visible (A, 12° C; B, 36° C); ---- Absorption ultraviolette (C, 12° C; D, 36° C).

aromatiques, oléfines, éthers, cétones, etc., appartiennent à la classe très étendue des complexes moléculaires du type donneur-accepteur.

Dans les complexes avec, par exemple, les dérivés nitro et aussi avec l'iode comme molécule accepteur, la configuration électronique normale ne montre pas un sextet d'électrons, contrairement aux complexes comme $R_3N.BF_3$. Ce n'est que dans une configuration excitée que ce sextet est présent, permettant la formation d'une liaison atomique dative par l'intermédiaire d'une paire d'électrons libres de la molécule donneur.

Pour ce type de formation de complexes Brackman [3] a introduit la conception de « résonance de complexe », qui est reliée à des idées antérieures, par exemple de Weiss [4]. Ces conceptions ont été mises dans une forme plus exacte et quantitative par les travaux importants de Mulliken [5].

TABLEAU I.

Formation de complexes avec de l'iode dans n-hexane.

Solvant actif.	t (°C).	K_X.	λ_{max} (Å).	ε_C.	$-\Delta H$ (cal/mole).	$-\Delta S$ (cal/degré mole).	I_B (eV).
Benzène	25	1,21	2 960	16 700	1 300	4,0	9,24
Toluène	»	2,24	3 020	11 800	1 800	4,4	8,92
Xylène	»	2,96	3 180	10 600	2 000	4,9	8,3
Mésitylène	»	5,3	3 330	9 900	–	–	8,1
Chlorobenzène	»	0,67	2 900	12 600	1 100	4,4	8,8
o-dichlorobenzène	»	0,66	2 940	8 400	1 000	4,3	–
Naphtalène	»	2,31	3 600	7 150	1 800	4,3	8,3
1-méthylnaphtalène	»	2,78	3 700	7 150	2 100	5,0	–
2-méthylnaphtalène	»	3,71	3 700	5 500	2 100	4,4	8,0
Dioxanne	»	9,3	2 640	4 450	3 500	7,3	–
Diisobutylène	10	3,2	3 000	18 400	–	–	
Cyclohexène	25	3,4	3 020	14 000	–	–	–
1-bromopropène-1	25	0,53	2 780	18 500	–	–	–
cis-dichloroéthylène	14	0,25	2 620	12 000	–	–	9,66
trans-dichloroéthylène	25	0,24	2 620	24 000	–	–	9,96
Trichloroéthylène	14,5	0,19	2 700	12 500	–	–	8,8
Tétrachloroéthylène	14	0,11	2 770	16 600	–	–	9,5

K_X pour les températures.	ε_C.	14,6° C.	25,2° C.	38,4° C.
Dioxanne, visible 4 520 Å	996	11,4 ± 0,7	8,9 ± 0,5	6,9 ± 0,4
» ultraviolet 2 640	4 450	11,8 ± 0,4	9,7 ± 0,3	8,0 ± 0,3

Dans le cas de complexes entre l'iode (A) et, par exemple, la pyridine (B) les configurations 0 et 1 suivantes contribuent par la résonance à l'état stationnaire.

Configuration 0 normale sans liaison :

$|\overline{I} - \overline{I}|$ $|N$(cycle) AB

Configuration 1 excitée avec liaison dative :

$\overline{I}^{|}$ $|\overline{I} — N$(cycle) A^-B^+

L'excitation N → E correspondant à la bande d'absorption dans l'ultraviolet de grande intensité est accompagnée d'un transfert de charge ($AB \rightarrow A^-B^+$) (¹). Les fonctions d'onde des deux états s'obtiennent de façon approchée par [5] :

$$\varphi_N = a\,\varphi_0 + b\,\varphi_1 \qquad (a \; [\text{illegible}] \; b),$$
$$\varphi_E = a^*\varphi_1 - b^*\varphi_0 \qquad (a^* \; [\text{illegible}] \; b^*),$$

avec $a \approx a^*$ et $b \approx b^*$.

(¹) Il n'est pas possible d'expliquer cette bande comme due essentiellement à une transition dans la partie du complexe formée par la molécule de l'hydrocarbure aromatique, prohibée dans la molécule libre (Mulliken [5], $AB \rightarrow AB^*$), parce qu'une bande tout à fait analogue est observée pour les complexes avec, par exemple, le dioxanne et avec les oléfines.

A l'autre côté, la bande dans le visible correspond à la bande à 5 200 Å dans la molécule de l'iode libre, c'est-à-dire à un état supérieur dans lequel essentiellement l'iode seulement est excité ($AB \rightarrow A^*B$). Le déplacement observé dans les complexes vers les longueurs d'onde les plus courtes s'explique, en premier lieu, par l'abaissement du niveau inférieur par l'énergie de formation du complexe. Dans l'état supérieur, cette énergie de liaison doit être pratiquement nulle.

Par la méthode des perturbations du deuxième ordre, Mulliken a obtenu pour l'énergie des deux états :

$$W_N = W_0 - \frac{(H_{01} - SW_0)^2}{(W_1 - W_0)} = W_0 - (W_1 - W_0)\frac{b^2}{a_2},$$
$$W_E = W_1 + \frac{(H_{01} - SW_0)^2}{(W_1 - W_0)} = W_1 + (W_1 - W_0)\frac{b^{*2}}{a^{*2}},$$

Dans ces expressions

$$W_0 = \int \varphi_0 H \varphi_0 \, dv, \qquad W_1 = \int \varphi_1 H \varphi_1 \, dv$$

sont les énergies correspondant aux configurations 0 et 1, à la distance d'équilibre du complexe (*fig.* 2);

$$H_{01} = \int \varphi_0 H \varphi_1 \, dv$$

est l'énergie d'échange,

$$S = \int \varphi_0 \varphi_1 \, dv$$

est l'intégrale de chevauchement.

La différence d'énergie $W_E - W_N$ correspond à l'absorption du quantum $h\nu_{max}$ (*fig.* 2)

$$h\nu_{max} = W_E - W_N = (W_1 - W_0)\left(1 + \frac{b^2}{a^2} \; [\text{illegible}] \; \frac{b^{*2}}{a^{*2}}\right).$$

ou bien en première approximation :

$$h\nu_{max} \approx W_1 - W_0. \qquad (2)$$

L'énergie de formation du complexe des deux constituants $\Delta H \approx \Delta U$ est donnée par

$$-\Delta U = W_N - W_0 - (W_1 - W_0)\frac{b^2}{a^2},$$

si nous prenons l'énergie $W_A + W_B$ à grande distance entre les deux molécules comme zéro de l'échelle (*fig.* 2).

L'énergie W_0, l'énergie de la configuration zéro isolée (sans résonance !), ne peut être que très petite. Cette énergie W_0 est due à la différence entre l'énergie Van der Waals-London de la paire AB à la distance d'équilibre et entourée par le solvant inerte C et l'interaction aussi du type Van der Waals-London de A et B, séparément entourés par les molécules C.

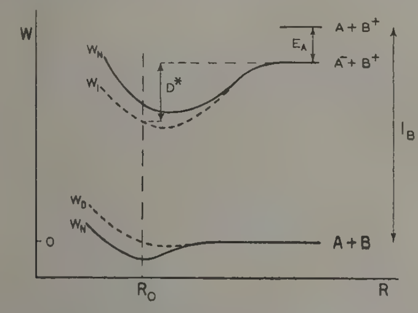


Fig. 2. — Énergie potentielle comme fonction de la distance R pour le complexe AB dans l'état fondamental (W_N) et dans l'état supérieur (W_E).

Les courbes W_1 et W_0 appartiennent aux deux configurations électroniques isolées 0 et 1, AB et A^-B^+.

La cohésion spécifique du solvant actif B et du solvant inerte C sont tout à fait du même ordre de grandeur, de sorte que les interactions AB et AC seront les mêmes, tandis que l'énergie de mélange BC ne sera que très petite. A cause de la faible énergie de formation l'énergie de répulsion contribuant à W_0, ne pourra, elle aussi, être que négligeable.

Il en résulte que l'énergie de formation ΔH est pratiquement égale à l'énergie de résonance de l'état fondamental

$$\Delta H \approx W_0 - W_N = (W_1 - W_0)\frac{b^2}{a^2}.$$

Alors nous pouvons calculer les valeurs du coefficient b, donnant la contribution de la configuration excitée 1 avec le transfert de charge et la liaison dative à l'état stationnaire fondamental (tableau II)

$$\frac{b^2}{a^2} \approx \frac{\Delta H}{h\nu_{max}}. \qquad (3)$$

Mulliken [5] a calculé aussi une valeur du coefficient b pour le complexe iode-benzène en partant du moment dipolaire observé par Fairbrother [6]. Il a obtenu $b = 0{,}17$, ce qui correspond très bien avec notre valeur pour le même cas. En général on peut admettre qu'en mécanique quantique les résultats obtenus sur des données énergétiques, comme ici, sont plus dignes de confiance que celles sur la répartition des charges.

Tableau II.

La différence d'énergie des deux configurations électroniques $W_1 - W_0$; D^*, l'énergie de dissociation de la configuration excitée et le coefficient b de la configuration excitée dans la fonction d'onde de l'état fondamental.

	ΔH (eV).	$W_1 - W_0 \approx h\nu_{max}$ (eV).	D^* (eV).	$\frac{b^2}{a^2}$.	b.
Benzène.....	0,073	4,17	3,27	0,018	0,13
Toluène.....	0,102	4,09	3,03	0,025	0,16
Xylène	0,113	3,88	2,6	0,029	0,17
Naphtalène..	0,102	3,43	3,2	0,030	0,17

Nous voulons aussi discuter les valeurs obtenues pour $W_1 - W_0 \approx W_1$ par l'introduction de l'énergie de dissociation D^* de la configuration excitée 1 :

$$A^-B^+ \rightarrow A^- + B^+.$$

Il suit de la figure 2 que

$$W_1 = I_B - E_A - D^*$$

avec I_B le potentiel d'ionisation du donneur (tableau I) et E_A l'affinité électronique de l'accepteur (l'iode I_2), égale à 1,8 eV (Mulliken [5]); le tableau II donne les valeurs de D^* ainsi obtenues. L'énergie de dissociation D^* est composée de l'attraction électrostatique dans la configuration ionique, de l'énergie de la liaison dative et de l'énergie de répulsion.

La décroissance de l'énergie D^*, dans la série benzène-hexaméthylbenzène, doit être attribuée à la décroissance des deux énergies d'attraction, mais surtout à la diminution de la seconde à cause d'une croissance de la distance d'équilibre dans le complexe à cause d'un agrandissement du rayon Van der Waals de l'ion B^+. Sokolov [7] a montré que la croissance de la facilité de donner des électrons est accompagnée d'une croissance du nombre quantique effectif n^* et d'une décroissance de la charge nucléaire effective z^*, c'est-à-dire que le rayon effectif croît dans le même sens dans la série benzène-hexaméthylbenzène.

La tendance très faible à former des complexes du hexaéthylbenzène, comparé avec l'hexaméthylbenzène, ne peut pas être discutée faute de connaissance du potentiel d'ionisation. Si ce potentiel était égal à celui du benzène, les valeurs égales de la constante d'équilibre seraient bien compréhensibles. Dans l'autre cas on serait obligé d'attribuer cette faible formation de complexes à des influences stériques.

Nous avons constaté comme Mc Connell, Ham et Platt [8], qu'il y a des relations linéaires entre $h\nu_{max}$ et I_B et de même entre $\Delta G (= -RT \ln \mathbf{K}_X)$ et I_B (ou $h\nu_{max}$), mais contrairement à ce que font ces auteurs, il faut discuter chaque classe de composés séparément, par exemple le benzène-hexaméthylbenzène, les dérivées du naphtalène, les oléfines, etc.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Ketelaar J. A. A., Van de Stolpe C. et Gersmann H. R. — *Rec. Trav. Chim.*, 1951, **70**, 499;
Ketelaar J. A. A., Van de Stolpe C., Goudsmit A. et Dzcubas W. — *Ibid.*, 1952, **71**, 1104;
Ketelaar J. A. A. et Van de Stolpe C. — *Ibid.*, 1952, **71**, 805;
Van de Stolpe C. — *Thèse*, Amsterdam, 1953.
On y trouve aussi citée une vaste littérature sur les solutions d'iode, surtout les travaux de Benesi et Hildebrand et d'Andrews et Keefer.
[2] Cette méthode, sous une forme simplifiée, a été appliquée d'abord par : Benesi H. A. et Hildebrand J. H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703.
[3] Brackman W. — *Rec. Trav. Chim.*, 1949, **68**, 147.
[4] Weiss J. — *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 245.
[5] Mulliken R. S. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 600, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 514; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 811.
[6] Fairbrother F. — *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1051.
[7] Sokolov N. — *Acta physicochim. U.R.S.S.*, 1946, **21**, 243.
[8] Mc Connell H., Ham J. S. et Platt J. R. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 66.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 200.

SPECTRES DE VIBRATION DE GROUPES POLAIRES DIATOMIQUES

Par Élie GRAY,
Faculté des Sciences de Poitiers (France).

Les spectres de diffusion et d'absorption des cétones et des aldéhydes comportent vers 1700 cm^{-1} une bande caractéristique de leur groupe fonctionnel carbonyle. La largeur exceptionnelle de cette bande faisait supposer l'existence d'une structure avec plusieurs bandes composantes très rapprochées. Il a été possible de les mettre en évidence tant en absorption qu'en diffusion. Les deux propriétés fondamentales de cette bande complexe ont pu être provisoirement interprétées et généralisées aux groupements diatomiques externes, c'est-à-dire à des groupes diatomiques rattachés par l'un seul de leurs atomes à un édifice moléculaire plus complexe.

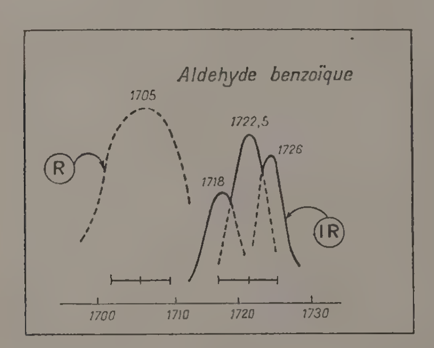


Fig. 1.

En absorption infrarouge les spectres ont été obtenus avec un prisme de fluorure de lithium qui fournit dans la région de 6 μ une très bonne dispersion. Les enregistrements, dépouillés avec grand soin, ont permis de restituer point par point chaque bande d'absorption du carbonyle sur un intervalle de 40 à 50 cm^{-1} et d'en analyser la structure. De l'ensemble des résultats actuellement obtenus (F. J. Taboury, E. Gray, R. Thomassin, Mlle J. Lambert [1], [2]), il ressort que cette bande est toujours constituée par un système de trois bandes contiguës présentant l'aspect général de bandes P, Q, R de rotation vibration. Ces trois bandes définissent par leurs trois maxima régulièrement espacés un système de trois fréquences différant entre elles d'une même quantité, de l'ordre de 6 cm^{-1} en général. On peut observer des écarts plus faibles et des écarts notablement plus élevés. On peut donc dire que dans une certaine mesure, *trois fréquences doivent être rattachées au groupe carbonyle au lieu d'une.*

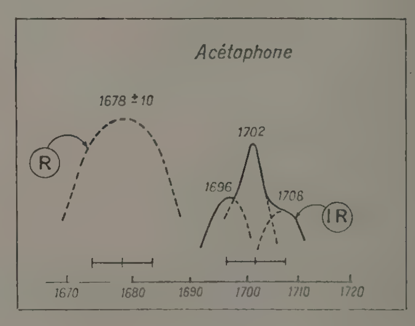


Fig. 2.

Si l'on observe les spectres de diffusion Raman des mêmes composés, il est remarquable de constater l'existence d'une réplique exacte de la bande infrarouge. Cette réplique n'est pas toujours clairement décomposable en ses bandes composantes si des précautions spéciales ne sont pas prises en ce qui concerne

la constance de la température, la largeur de la fente et la durée de la pose (F. J. Taboury, R. Le Corff [3]). Cette bande réplique est située en un autre point de

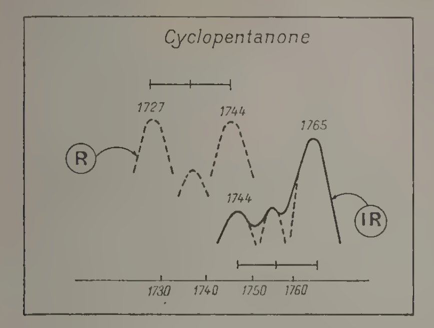


Fig. 3.

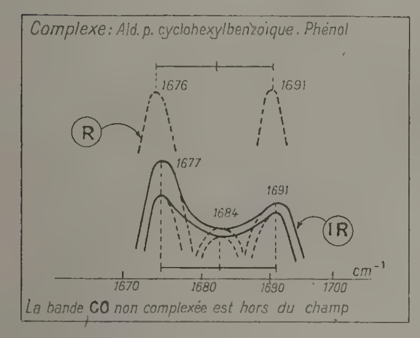


Fig. 4.

l'échelle des fréquences et pourrait être amenée en coïncidence avec la bande infrarouge par une translation. Quelques exemples fournissent cependant une réplique située très exactement au même endroit de l'échelle des fréquences. Lorsqu'il y a coïncidence, celle-ci a lieu à moins de 1 cm^{-1} en moyenne. Lorsqu'il y a discordance, l'écart peut atteindre 10, 20, 30 cm^{-1} et plus.

Les doubles fréquences du carbonyle, observées

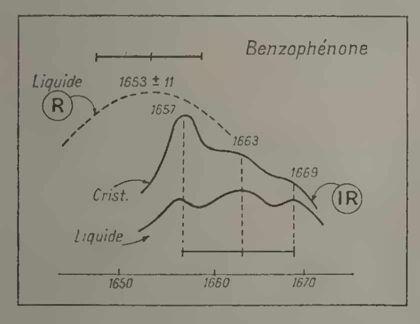


Fig. 5.

depuis longtemps en Raman chez quelques cétones, se trouvent intégrées dans ce cadre général. Les deux raies Raman de certaines cyclanones ne sont que les bandes latérales P et R citées plus haut (ou plutôt les bandes O et S correspondantes), la bande centrale Q trop faible étant inobservable en effet Raman, mais décelable en infrarouge. Dans la même série certaines bandes non dédoublées jusqu'ici ont pu être dédoublées moyennant la mise en œuvre des précautions citées (cyclohexanone) [3].

Les essais d'interprétation doivent rendre compte

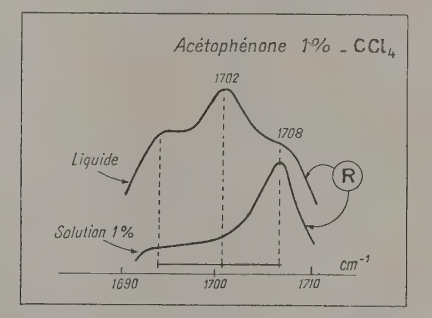


Fig. 6.

des deux caractères principaux de la bande du carbonyle à savoir : d'une part la non coïncidence de la bande Raman et de la bande infrarouge et, d'autre part, la présence de trois bandes composantes dans chacune d'entre elles.

La non coïncidence des deux bandes dans l'échelle

Fig. 7. — Diparachlorobenzophénone cristallisée (d'après J. Toussaint).

des fréquences fournit en définitive six fréquences distinctes. Le premier groupe de trois est actif en diffusion et le second en absorption. On est donc en présence du jeu des règles de sélection, c'est-à-dire de la présence de certains éléments de symétrie et

l'on est obligé de considérer un groupe de deux carbonyles avec un centre de symétrie. La bande infrarouge étant toujours située au-dessus de la bande Raman dans l'échelle des fréquences, le centre de symétrie doit être situé entre deux carbonyles et en dehors de leurs axes respectifs. Ces deux groupes polaires

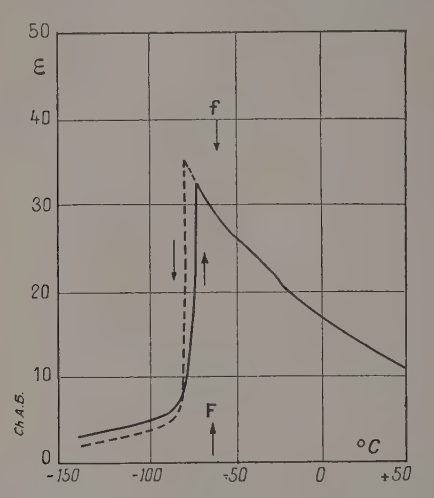


Fig. 8. — Constante diélectrique de la di-isopropylcétone (d'après A. Schallanach).

sont donc, au plus près, en disposition antiparallèle (J. Lecomte, E. Gray [4]). Cette disposition est celle qui correspond d'ailleurs, à une énergie mutuelle minimum. Dans cet état de couplage électrostatique, les deux carbonyles sont susceptibles de deux modes de vibration : l'un symétrique, l'autre antisymétrique. Il est donc possible de mettre en évidence, par voie purement spectroscopique, un état de couplage de dipôles locaux envisagés par ailleurs comme nécessaires par la considération des constantes diélectriques et de leurs variations avec la température (Schallanach, Vera Daniel [5]), la concentration (Wolf [6]), ou encore par des analyses de cristaux de certaines cétones par rayons X (J. Toussaint [7]).

Lorsque les bandes Raman et infrarouges coïncident rigoureusement, il semble que l'on puisse conclure à l'absence de tout couplage électrostatique par paires définies. C'est ce qui semble se produire avec la benzophénone, l'aldéhyde *p*-cyclohexylbenzoïque et son complexe d'addition avec le phénol.

Les fréquences définies par les maxima secondaires ne sont pas sous la dépendance de l'état physique : solide, liquide ou solution. On doit noter d'ailleurs que l'on ne peut appliquer ici directement la loi d'action de masse pour l'étude de la dilution, car les paires de molécules ont un sens particulier et non pas un « sens osmotique ». Ces paires ne peuvent être décelées par cryométrie, ou par des mesures de densité de vapeur comme cela serait possible pour des acides organiques (E. Gray, C. Mangin [8]). Seules les intensités relatives des trois bandes secondaires sont influencées par la nature de l'état physique condensé choisi. Les intensités des deux bandes P et R, formant les ailes de la bande infrarouge par exemple, ne sont pas toujours égales comme l'exigerait un effet de rotation-vibration. Les rotations sont vraisemblablement remplacées ici par des pivotements, et l'élargissement observé pour la bande du groupe carbonyle semble avoir pour origine un effet analogue à l'effet Cabannes-Daure pour la raie centrale. Des mesures de dépolarisation sont nécessaires pour trancher.

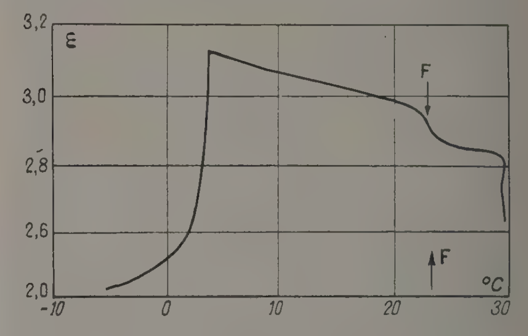


Fig. 9. — Solution C_6H_5—CO—$C_{11}H_{23}$ (25 pour 100), Paraffine $C_{17}H_{36}$ (75 pour 100) (d'après Vera Daniel).

Les données publiées tant en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman, permettent de généraliser déjà ces résultats à des groupes dipolaires externes tels que le thiocarbonyle, le nitrile.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Taboury F. J., Gray E., Thomassin R. et Lambert Mlle — Structure de la bande d'absorption du carbonyle des aldéhydes et des cétones. En publication au *J. Chim. Phys.*, 1953.

[2] Lambert Mlle. — Contribution à l'étude des spectres infrarouge des aldéhydes et des cétones. *Diplôme d'Études de Sciences Physiques*, Poitiers, 1953.

[3] Taboury F. J. et Le Corff R. — Structure de la bande du carbonyle dans les spectres Raman des aldéhydes et des cétones. En publication au *J. Chim. Phys.*, 1953.

[4] Lecomte J., Taboury F. J. et Gray E. — Remarques sur le spectre de vibration des cétones. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 907-908.

[5] Schallanach A. — Dielectric dispersion in crystalline di-isopropylketone. *Nature*, 1946, **158**, 619.
Daniel Vera. — A cooperative transition in mixed Ketone schown by a change of dielectric constant. *Nature*, 1949, **163**, 725.

[6] Wolff K. L. et coll. — Études sur les constantes diélectriques de substances pures et de mélanges binaires. *Z. Phys. Chem.*, depuis 1934.

[7] Toussaint J. — Recherches radiocristallographiques sur les cétones aromatiques. *Bull. Soc. roy. Sc.*, Liège, n° 1, 1948, p. 10.

[8] Gray E. et Mangin C. — Étude des courbes d'absorption I. R. du groupement carbonyle des cétones, *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, n° 1.

LES SPECTRES DES MOLÉCULES CN ET CN^+

Par A. E. DOUGLAS et P. M. ROUTLY [1],
Division de Physique, Conseil National des Recherches, Ottawa (Canada).

Pour explorer le spectre des molécules CN et CN^+ nous avons étudié le spectre d'émission d'une décharge à travers de l'hélium contenant une trace de cyanogène dans un tube à décharge avec cathode creuse. Nous avons pompé les gaz très rapidement à travers le tube à décharge afin d'éviter les bandes parasites de N_2 et N_2^+. Le spectre de 2 000 à 8 000 Å a été photographié en utilisant le spectrographe à réseau concave de 6 m de rayon de courbure.

Le spectre de la décharge a montré beaucoup de bandes qui n'avaient pas été enregistrées jusqu'à présent. On a montré que ces bandes appartiennent à deux systèmes de CN^+, à quatre nouveaux systèmes de bandes de CN; avec un nombre considérable de nouvelles bandes des systèmes de CN rouge et bleu, bien connus. Quelques bandes n'ont pas encore été identifiées. La structure de rotation de presque toutes les bandes nouvelles a été mesurée et analysée. Une discussion brève de chaque système de bandes est donnée ci-dessous.

Le spectre de CN^+. — 1° *Le système* $d^1\Sigma—a^1\Sigma$. — Le système $d^1\Sigma—a^1\Sigma$ de CN^+ consiste en quatre bandes sans tête et dont l'origine est à 2 181, 2 154, 2 130 et 2 109 Å. Nous avons montré que ce sont les bandes 0-0, 1-1, 2-2 et 3-3. L'intensité de la séquence diminue rapidement, de la bande 0-0 à la bande 3-3. A cause des perturbations dans l'état électronique supérieur spécialement fortes dans les deuxième et troisième niveaux de vibration, beaucoup de raies dans les bandes sont déplacées ou absentes. Il semble que ce système de bandes de CN^+ est analogue au système de bandes de Mulliken pour la molécule isoélectronique C_2.

2° *Le système* $f^1\Sigma—a^1\Sigma$. — Nous avons trouvé sept bandes du système $f^1\Sigma—a^1\Sigma$ de CN^+ avec les têtes, à 3 263, 3 185, 3 092, 3 063, 3 020, 2 952 et 2 916 Å.

Tableau I.

Constantes des trois états $^1\Sigma$ *de* CN^+ (en cm^{-1}).

État	$a\,^1\Sigma$.	$c\,^1\Sigma$.	$f\,^1\Sigma$.
T_e	0 (**)	31 771 (*)	45 533,6
ω_e	2 033,05	1 265 (*)	2 670,5
$\omega_e x_e$	16,14	11 (*)	46,9
B_0	1,8871	1,402	1,8870
D_0	7.10^{-6}	13.10^{-6}	$1,7.10^{-6}$
B_e	1,8964	1,403 (*)	1,903
α_e	0,0188	-0,002 (*)	0,032
r_e (10^{-8} cm.)	1,1727	1,363 (*)	1,171

(*) Valeurs approchées.
(**) Valeur de T_e pour un état $^1\Sigma$ arbitrairement choisi égal à zéro.

Il n'a pas été possible de trouver la numération absolue des niveaux de vibration de l'état supérieur parce que les bandes de ce système sont un peu faibles et couvertes par des bandes de CN. De plus les niveaux de vibration de l'état supérieur sont perturbés, ce qui empêche d'obtenir avec précision des constantes pour l'état supérieur. Les constantes des trois états de CN^+ sont groupées au tableau I.

Le spectre de CN. — Quatre nouveaux systèmes de bandes ont été trouvés, impliquant trois nouveaux états électroniques. Ces états ont été désignés $D^2\Pi_i$, $F^2\Delta_r$ et $H^2\Pi_r$. Les constantes moléculaires pour ces états sont données au tableau II. Une brève description de chacun de ces systèmes de bandes suit.

Tableau II.

Constantes des nouveaux états électroniques de CN.

État.	T_0.	A.	ω_e.	$\omega_e X_e$.	B_0.	
$H\,^2\Pi_r$...	60 938,65	49,58	–	–	1,520	–
$F\,^2\Delta_r$...	59 682,20	28,94	–	–	1,374	–
$D\,^2\Pi_i$...	54 986,31	—1,22	1 005,04	8,88	1,155	0,013

1° *Les bandes* $H\,^2\Pi_r—B\,^2\Sigma$. — A l'encontre des autres nouvelles bandes, les bandes du système $H\,^2\Pi—B\,^2\Sigma$ apparaissent les plus fortes dans une décharge à travers de l'hélium quand celui-ci contient un grand pourcentage de C_2N_2, Les bandes 0-0 et 0-1, avec leur tête la plus forte à 2 843 et 3 026 Å respectivement, ont seules été trouvées. Les bandes sont tout à fait semblables, dans leur aspect, aux bandes bien connues de CN, dans le rouge. Les raies des branches P et R de la composante $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ sont fortement perturbées pour les petites valeurs de J et il apparaît que la perturbation est causée pour un état $^2\Sigma^+$ de CN, encore inconnu.

2° *Bandes* $F\,^2\Delta_r—A\,^2\Pi_i$. — Le système $F\,^2\Delta_r—A\,^2\Pi_i$ consiste en une suite de cinq bandes mais, seules ont été analysées les bandes 0-2 et 0-3 qui ont leur tête la plus forte à 2 123,6 et 2 204,9 Å. Les bandes montrent une structure de doublet. La séparation du doublet est d'environ 100 cm^{-1}. On peut montrer que l'état $^2\Delta$ est un état régulier. Le fait que les bandes sont produites par une transition entre des états de doublet régulier et inverse a pour résultat que les intensités relatives des branches sont un peu inattendues. On a seulement pu trouver des bandes avec $v = 0$ pour l'état $^2\Delta$.

3° *Bandes* $D\,^2\Pi_i—A\,^2\Pi_i$. — Les bandes 0-7, 0-6, 1-4, 2-4 et 3-3 du système $D\,^2\Pi—A\,^2\Pi$, avec l'origine des bandes à 3 042, 2 898, 2 575, 2 512 et 4 246 Å

[1] National Research Council, Postdoctorate Fellow.

respectivement, ont été mesurées et analysées. Parce que la valeur de B de l'état supérieur est beaucoup plus petit que celui de l'état inférieur, les bandes n'ont pas de têtes fortes et ne sont pas facilement aperçues dans les spectres avec faible dispersion. L'écart de doublet de l'état $D\,^2\Pi$ est très petit. La numération absolue des niveaux de vibration de l'état $D\,^2\Pi$ n'a pas été établie avec certitude.

4° *Bandes* $D\,^2\Pi$—$X\,^2\Sigma$. — Pour le système $D\,^2\Pi$—$X\,^2\Sigma$ on n'a analysé que les bandes 0-9 et 0-10 avec leur tête à 2 736 et 2 879 Å, respectivement, mais cinq autres bandes plus faibles du système ont été identifiées. La partie la plus apparente de ces bandes est leur branche Q qui consiste en une série d'étroits doublets. Puisque l'espacement du doublet des niveaux de rotation de l'état $^2\Sigma$ est petit, la distance observée entre les doublets formant les raies Q est presque la même que l'espacement du doublet du niveau $D\,^2\Pi$.

5° *Nouvelles bandes des systèmes rouge et violet.* — Bien qu'un certain nombre de nouvelles bandes aient été trouvées pour le système rouge de CN elles apportent vraiment peu de nouvelles connaissances concernant les constantes des états électroniques supérieurs et inférieurs ($A\,^2\Pi$ et $X\,^2\Sigma$). Dans le système violet cependant nous avons trouvé un grand nombre de nouvelles bandes qui ont été utilisées pour déterminer, avec plus de précision, les constantes de vibration et de rotation. De plus, nous avons étendu la table de Deslandres du système jusqu'à la bande 19-18. Au moyen de nouvelles mesures nous avons essayé d'établir une limite de dissociation par l'extrapolation de Birge-Sponer pour les niveaux de vibration de l'état $B\,^2\Sigma$. Le graphique donnant les $\Delta G(v)$ en fonction des v est cependant loin d'être une ligne droite et une extrapolation serait faite de manière tout à fait arbitraire. Bien que nos nouvelles mesures ne suffisent pas pour établir une limite de dissociation elles montrent cependant que les extrapolations précédentes des niveaux $B\,^2\Sigma$, telles que celles de Schmid, Gerö et Zempten [1] sont certainement incorrectes, et il apparaît qu'il n'est pas possible d'obtenir l'énergie de dissociation de CN en partant des spectres de la molécule CN, tels qu'ils sont connus actuellement.

[1] SCHMID R., GERÖ L. et ZEMPTEN J. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1938, **50**, 283.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 204.

ANHARMONICITÉ ET CALCUL D'UNE FONCTION POTENTIELLE QUADRATIQUE POUR LES VIBRATIONS DES MOLÉCULES

Par C. MANNEBACK,
Université de Louvain (Belgique)

et A. RAHMAN,
Osmania University, Hyderabad, Deccan (India).

1. Introduction. — Le calcul de la fonction potentielle (F. P.) de vibration commune à une molécule et à ses isotopes est affecté de deux causes d'erreur.

D'abord, les fréquences expérimentales ne sont connues qu'avec une précision limitée. La répercussion souvent inattendue de ce fait sur le calcul des paramètres de la F. P. de faible valeur absolue est ordinairement négligée; nous l'avons récemment étudiée en grand détail sur le cas des vibrations gauches de C_2H_3Br et de ses sept isotopes deutérés [5].

Une autre cause d'erreur, celle qui nous intéresse ici, provient de ce que les amplitudes des vibrations ne peuvent être considérées comme infinitésimales, à l'échelle des dimensions moléculaires. Les fréquences expérimentales ne peuvent donc être considérées comme « harmoniques » et d'autre part le calcul d'une F. P. quadratique se fonde essentiellement sur cette hypothèse. Dans de très rares cas, comme ceux de CO_2 et H_2O, particulièrement bien étudiés par Darling et Dennison, on connaît les valeurs des fréquences « harmoniques »; celles-ci sont liées au calcul d'une F.P. quadratique et des termes cubiques et biquadratiques qui la complètent. Ces cas exceptionnels exigent une connaissance étendue du spectre infrarouge à grande dispersion.

En introduisant de force les fréquences expérimentales non harmoniques d'une famille de molécules isotopiques dans le calcul d'une F. P. harmonique, on provoque nécessairement certaines incompatibilités entre les équations du problème. Ainsi la valeur du « rapport isotopique » expérimental (quotient des produits de fréquences pour deux molécules isotopiques) diffère de quelques pour-cent de la valeur théorique du même rapport, laquelle est seulement fonction des masses et dimensions moléculaires (Redlich, Teller). Pour rétablir la compatibilité, on peut soit prendre la moyenne des équations incompatibles (à quelques pour-cent près), soit la moyenne des résultats différant légèrement entre eux. Un tel procédé a été ordinairement adopté par l'un d'entre

nous dans des travaux antérieurs et a toujours permis de recalculer des valeurs de fréquences bien réparties à environ 1 pour 100 près autour des valeurs de départ [7]. Une discussion plus détaillée a été donnée à propos des vibrations A_1 de C^6H^6 [4]. On aboutit ainsi à une F. P. quadratique moyenne qui s'adapte de façon satisfaisante aux données empiriques, mais dont les paramètres sont affectés, de façon inconnue, par l'anharmonicité.

Une autre méthode consiste à « corriger » les données empiriques anharmoniques et à en déduire, grâce à la théorie quantique de l'oscillateur anharmonique à un degré de liberté, des valeurs « harmoniques », devant servir au calcul d'une F. P. dégagée de l'anharmonicité [8]. La méthode, parfaitement claire dans le cas où il n'y a qu'un seul degré de liberté, devient ambiguë dans le cas habituel où le problème en contient plusieurs. Crawford a proposé de faire porter la correction uniquement sur la haute fréquence, provenant essentiellement de la vibration de valence CH. Cette façon de procéder a été suivie dans deux travaux récents [2], [3] auxquels nous nous référons plus loin. Malgré son apparence rationnelle, elle offre cependant des inconvénients sérieux, qui ont déjà été signalés [2] et qui ressortiront encore mieux des calculs qui vont suivre. La correction, en effet, se base sur l'écart faible existant entre les valeurs théorique et expérimentale du « rapport isotopique », et est fort sensible à la valeur de cette petite différence. D'autre part, les meilleures données expérimentales ne permettent quand même pas de fixer cette petite quantité avec la précision qui s'imposerait. Il s'ensuit que le calcul des petites constantes d'interaction de la F. P., tout au moins, devient fort aléatoire et ceci jette un doute sur la signification physique à leur attribuer.

Le critère ordinairement accepté [1], [2], [3] de la qualité de la F. P. a été l'exactitude (1 à 2 pour 100) avec laquelle il est possible de recalculer les fréquences de départ. Mais, comme des F. P. sensiblement différentes peuvent y satisfaire, ainsi qu'on le verra encore dans la suite, il apparaît que ce critère ne suffit plus.

La présente communication a pour objet de préciser ces remarques sur l'exemple des molécules C_2H_4 et H_2O.

2. et 3. **Éthylène et vapeur d'eau**. — Le détail de la discussion, accompagné des calculs justificatifs paraîtra dans le fascicule d'octobre des *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles.*

4. **Conclusions**. — 1° La présence d'atomes d'hydrogène dans une molécule entraînant une anharmonicité importante dans les vibrations liées au mouvement d'un radical CH, OH ou NH, la recherche d'une seule F. P. quadratique très précise apparaît illusoire, si l'on est dans l'ignorance des termes de degré supérieur de la F. P. C'est le cas tout particulièrement pour les petites constantes non diagonales de la F. P. quadratique qui sont, en quelque sorte, noyées sous l'influence des termes de degré supérieur inconnus. Les constantes diagonales peuvent aussi être affectées, de façon moindre.

2° Il s'ensuit que la méthode, à première vue séduisante, consistant à reporter l'essentiel de la correction d'harmonicité sur la plus haute fréquence ($\approx 3\,000\ \text{cm}^{-1}$) [2], [3], en vue de produire une F. P. quadratique dégagée de l'anharmonicité est fallacieuse. Nous lui préférerions encore l'ancienne méthode donnant une F. P. moyenne, incluant de façon inconnue les effets de l'anharmonicité. Une telle fonction est naturellement toujours approximative et n'est pas unique.

3° Le critère consistant à recalculer les fréquences à partir de la F. P., disons à 1 pour 100 près, bien que nécessaire, n'est pas suffisant pour garantir la valeur physique d'une F. P.

4° Il y a lieu de tenir compte des remarques précédentes sur la signification physique douteuse de petites constantes d'interaction liées à la présence d'atomes d'hydrogène dans la molécule, lorsqu'on discute certains *problèmes de théorie des liaisons chimiques.* Mais d'autres interactions, relativement importantes, comme chez CO_2, par exemple [9], ou à l'intérieur du noyau benzénique [4] ne sauraient être mises en doute. Toutefois leur valeur numérique précise peut être sensiblement influencée par le voisinage d'un radical CH. Tel peut être le cas chez C_6H_6 et beaucoup plus chez C_2H_4 pour l'interaction de CC sur CH et l'angle CH_2.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Darling B. T. et Dennison D. M. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 128.

[2] Charette J. et Manneback C. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, (1), 1952, **66**, 178.

[3] Crawford B. L., Lancaster J. E. et Inskeep R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 678.

[4] Bernard E., Manneback C. et Verleysen A. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, (1), 1939, **59**, 376; 1940, **60**, 45.

[5] Manneback C. et Rahman A. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, (1), 1953, **67**, 28.

[6] Wilson E. B. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1047; 1941, **9**, 76.

[7] de Hemptinne M. et Manneback C. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1939, **9**, 286.

[8] Manneback C. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, (B), 1935, **55**, 237.

Dennison D. M. — *Rev. Mod. Physics*, 1940, **12**, 175.

[9] Coulson C. A., Duchesne J. et Manneback C. — Volume commémoratif Victor Henri, 1947-1948.

SPECTRE RAMAN ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE. ÉTUDE D'ENSEMBLE DES CHLOROBROMURES, CHLOROIODURES, BROMOIODURES DE SILICIUM, DE GERMANIUM IV ET D'ÉTAIN IV

Par Mlle M. L. DELWAULLE, M. F. FRANÇOIS et Mme et M. DELHAYE-BUISSET.
Faculté des Sciences de Lille (France).

Les tétrahalogénures des éléments de la famille du carbone sont des molécules tétraédriques. Nous nous sommes actuellement limités à l'étude des composés contenant un ou deux des trois halogènes chlore, brome, iode. Les divers types de molécules sont donc AX_4, AX_3Y, AX_2Y_2. La théorie permet de prévoir pour chacun de ces types le nombre de fréquences Raman à attendre ainsi que l'état de dépolarisation de chacune d'elles.

Chlorobromures et chloroiodures de silicium. — Ces halogénures mixtes sont isolables à l'état de pureté; nous avons déterminé les spectres Raman des deux séries $SiCl_4$, $SiCl_3X$, $SiCl_2X_2$, $SiClX_3$, SiX_4. Ces spectres correspondent bien au type de symétrie des molécules envisagées. L'examen des tableaux I et II et celui du tableau III, relatif aux spectres des chlorobromures de carbone, nous permet de conclure à l'existence d'un mode bien caractéristique d'évolution des fréquences chaque fois qu'on considère une série AX_4 .. AY_4. On note en particulier la fréquence ν_1 raie fine, forte et pratiquement complètement polarisée qui peut premettre de repérer chaque composé. Ceci nous permettra d'identifier des halogénures mixtes dans le cas où ces molécules cesseront de pouvoir être isolées.

Tableau II.

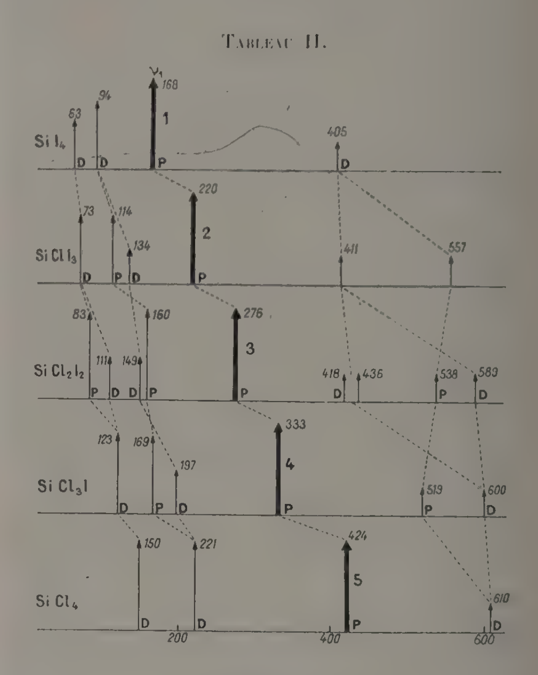
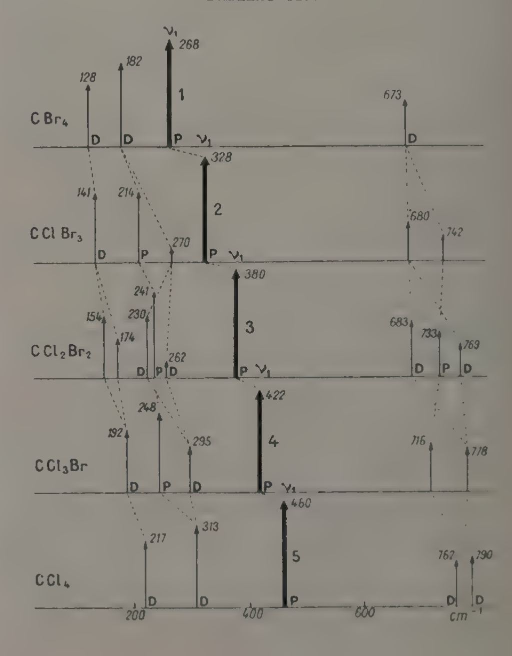


Tableau I.

Tableau III.



Bromoiodures de silicium. — Ces composés sont extrêmement difficiles à isoler. Nous avons pu déterminer le spectre complet de $SiBr_3I$: $\delta_{1,2}$ 79; δ_3 : 120,5; $\delta_{4,5}$: 127; ν_1 : 225,5; ν_4 : 443; $\nu_{2,3}$ vers 487 cm⁻¹. $SiBr_2I_2$ et $SiBrI_3$ se caractérisent facilement par leur fréquence ν_1 : 205 pour $SiBr_2I_2$ et 186 pour $SiBrI_3$.

Chlorobromures, chloroiodures, bromoiodures de germanium IV et d'étain IV. — Ces halogénures mixtes prennent naissance par simple mélange des deux halogénures AX_4 et AY_4. Il est impossible de

TABLEAU IV.

Fréquences en cm^{-1}
Modes de vibration
(Entre parenthèses : intensité relative pour chaque fréquence)

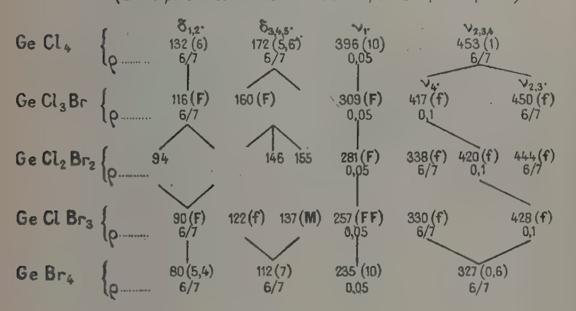


TABLEAU V.

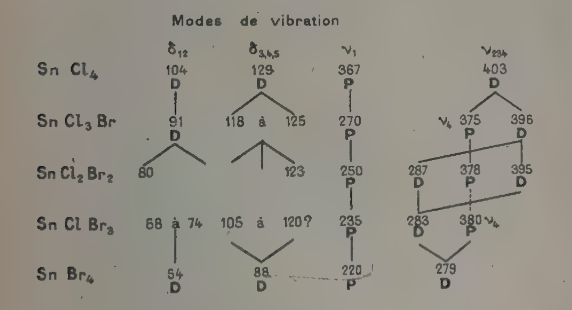
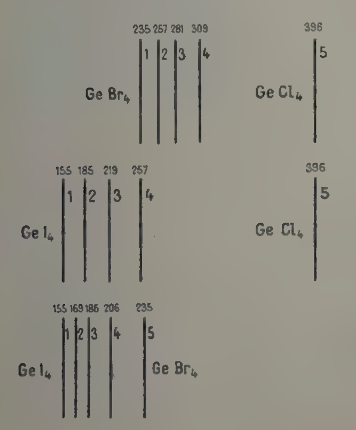


TABLEAU VI.



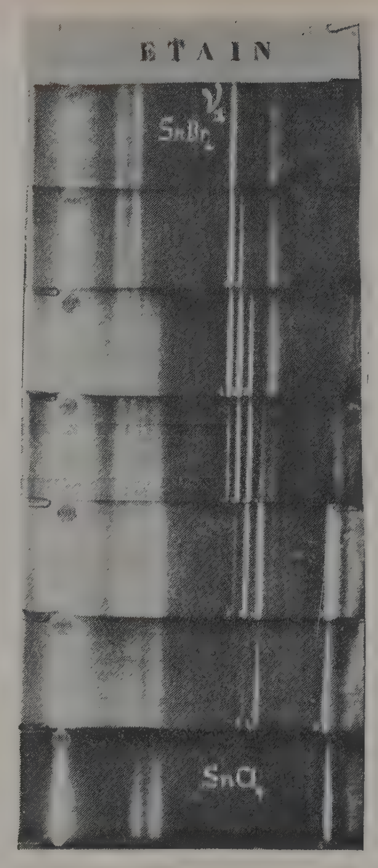
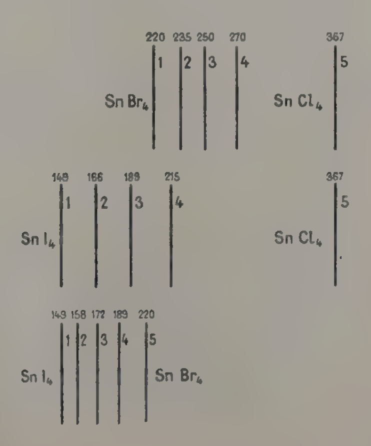


Fig. 1.

les isoler. La figure 1 montre, encadrés par les spectres de $SnBr_4$ et $SnCl_4$, les spectres de toute une gamme de mélanges de ces deux halogénures. Les fréquences ν_1 sont particulièrement nettes et permettent de dénombrer les corps en présence. Les tableaux IV et V

TABLEAU VII.



donnent les fréquences qui ont pu être identifiées pour les chlorobromures de germanium et d'étain. Les tableaux VI et VII donnent les fréquences ν_1 des chlorobromures, chloroiodures et bromoiodures de germanium et d'étain.

Évolution de certaines de ces réactions en fonction du temps. — Lorsqu'on mélange deux halogénures d'étain, l'équilibre s'établit instantanément. Il n'en est pas de même pour le germanium. On peut suivre les échanges d'halogènes entre $GeCl_4$ et $GeBr_4$ en fonction du temps. Il suffit de prendre des spectres Raman successifs d'un même mélange et de les comparer entre eux. La figure 2 comporte les enregistrements au microphotomètre des fréquences ν_1 de $GeBr_4$ et $GeCl_4$ purs puis d'un mélange riche en $GeBr_4$. Le premier spectre de ce mélange montre que la réaction n'est pas commencée. On voit ensuite apparaître les chlorobromures. Finalement il restera surtout $GeBr_4$, $GeClBr_3$ et des traces de $GeCl_2Br_2$.

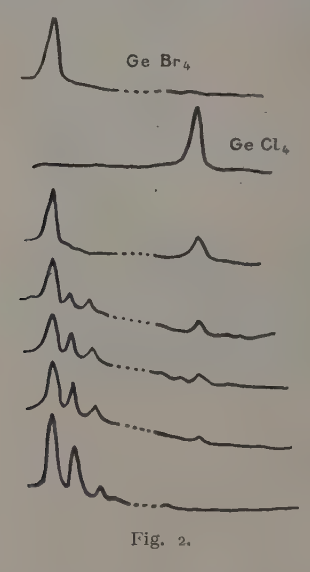


Fig. 2.

Réaction d'échanges entre SnX_4 et GeY_4. — La figure 3 montre les positions respectives des fréquences ν_1 des composés $SnBr_4$, ..., $SnCl_4$ et $GeBr_4$, ..., $GeCl_4$; ces raies sont fines et pratiquement complètement polarisées. On a fait aussi figurer les autres fréquences de valeurs de ces molécules. On voit que les fréquences ν_1 de $SnClBr_3$ et de $GeBr_4$

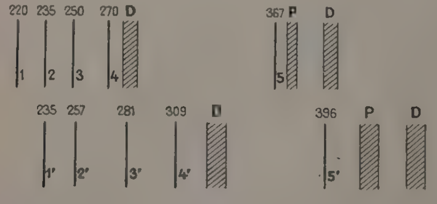


Fig. 3.

coïncident. On pourra identifier tous les autres chlorobromures. Les échanges d'halogènes finissent toujours par se produire. Ici encore les réactions évoluent avec le temps, mais beaucoup plus lentement que lors de la réaction entre $GeBr_4$ et $GeCl_4$.

Réaction entre $GeCl_4$ et $SnBr_4$. — Dans la figure 4, le cliché 1 est pris aussitôt après le mélange.

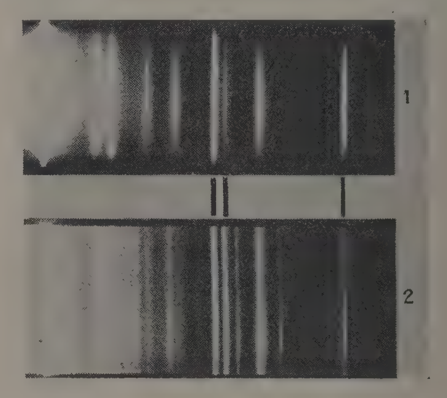


Fig. 4.

On a repéré les fréquences ν_1 de $SnBr_4$ (FF) de $GeCl_4$ (F) de $SnClBr_3$ (*f*). Le cliché 2 pris au bout de 3 ans donne $SnBr_4$(F), $SnClBr_3$(F), $GeCl_4$(*f*). On voit, en outre, $SnCl_2Br_2$(*f*), $GeCl_3Br$(*f*), une étude de la polarisation des raies démontre l'existence de $GeCl_2Br_2$.

Réactions entre $GeBr_4$ et $SnCl_4$. — Dans la figure 5, le cliché 1 pris aussitôt après le mélange

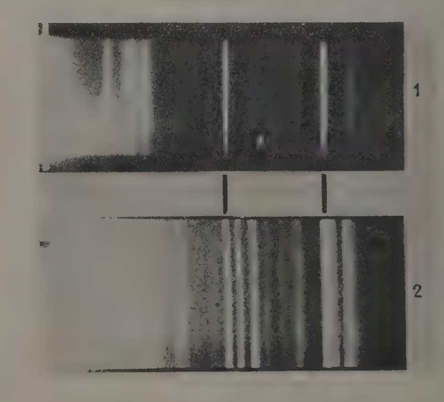


Fig. 5.

montre que la réaction n'est pas commencée : on ne repère que les fréquences ν_1 de $GeBr_4$ et $SnCl_4$. Une série de photos prises au cours de la première semaine avait fait conclure [1] à l'impossibilité d'échange d'halogènes dans ce cas. Le cliché 2 pris au bout de 3 ans montre que des échanges se sont produits. On repère l'apparition de $SnCl_2Br_2$, $SnCl_3Br$ et $GeCl_4$.

[1] DELWAULLE M. L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 54.

SPECTRES INFRAROUGES DE DÉRIVÉS CARBONYLIQUES DU TYPE $R'—CO(CH_2CH_2)_nCO—R''$ CONTENANT PLUS DE DIX GROUPES MÉTHYLÉNIQUES

Par H. PRIMAS et Hs. H. GÜNTHARD,

Laboratoire de Chimie organique,
École polytechnique fédérale, Zürich (Suisse).

1. Introduction. — En 1950, Brown, Sheppard et Simpson [1] ont publié les résultats d'une recherche sur l'interprétation des spectres infrarouge et Raman de paraffines normales, composées d'un nombre pair d'atomes de carbone. Ces résultats qui représentent un progrès considérable sur les travaux ultérieurs, consistent dans l'arrangement en séries des vibrations normales : CH_2-bending, CH_2-wagging et CH_2-rocking. Simultanément avec des recherches de R. N. Jones [2], qui ont été publiées entre temps, la synthèse de dérivés du type $R'CO(CH_2CH_2)_nCOR''$ a été effectuée dans notre laboratoire [3].

2. Résultats. — Les spectres infrarouges de ces substances à l'état solide, montrent des séries de bandes d'absorption très prononcées dans la région de 1220-1300 cm^{-1}, confirmant ainsi les observations de R. N. Jones. L'intervalle des fréquences individuelles à l'intérieur d'une série est approximativement constant et semble être indépendant de la nature des groupes terminaux R′ et R″. Par contre, le nombre des bandes dans les séries et la différence de deux bandes consécutives sont des fonctions du nombre 2*n* des groupes méthyléniques. *Voir* le tableau I.

TABLEAU I.

Séries de bandes du type $R'CO(CH_2CH_2)_nCOR''$.

2*n*.	R′.	R″	$\overline{\Delta\nu}$ (cm^{-1}).	σ (cm^{-1}).	*m*.
14.....	CH_3	CH_3	46,0	± 0,1	5
18.....	OCH_3	OCH_3	36,75	0,48	6
22.....	CH_3	CH_3	29,80	0,37	7
22.....	CH_3	OCH_3	29,40	0,25	7
22......	OCH_3	OCH_3	29,83	0,94	6
24.....	OCH_3	OCH_3	27,33	0,61	8
34.....	OCH_3	OCH_3	19,11	0,39	10
42.....	OCH_3	OCH_3	15,64	0,24	11

m, nombre de bandes observées constituant la série;

$\overline{\Delta\nu}$, moyenne de l'intervalle de fréquence des bandes d'une série

σ, déviation standard.

3. Discussion. — En connaissance de la relation fonctionnelle de l'intervalle de fréquence et du nombre de groupes méthyléniques, il est possible de déterminer ce dernier, quand $n < 25$.

En ce qui concerne l'origine des séries observées dans la région 1320-1220 cm^{-1}, le travail cité de Brown, Sheppard et Simpson, indique qu'il pourrait s'agir de vibrations du type wagging $\gamma_w(CH_2)$ ou du type twisting $\gamma_t(CH_2)$ des groupes méthyléniques. C'est ainsi que nous avons été amenés à effectuer une analyse à l'aide des coordonnées normales des spectres observés pour les substances du type $R'CO(CH_2CH_2)_nCOR''$ [4].

Pour les valeurs de *n* considérées dans nos recherches spectroscopiques, l'analyse de coordonnées normales est rendue difficile par le degré assez élevé des équations séculaires. Pour simplifier le problème, nous avons fait les suppositions suivantes :

1° Les molécules du type $R'CO(CH_2CH_2)_nCOR''$ à l'état solide possèdent le groupe de symétrie C_{2h}. Les règles de sélections de ce groupe sont observées même pour l'état solide.

2° Comme modèle du type $R'CO(CH_2CH_2)_nCOR''$ nous admettrons le système $X(CH_2CH_2)_nX$, les « atomes » X possédant une masse double de celle du groupe CH_2 [5]. D'autre part, on a admis, comme géométrie de la chaîne méthylénique, celle des paraffines à l'état solide [6].

3° L'influence des vibrations normales du réseau cristallin est négligée.

4° La matrice de potentiel est supposée être une matrice diagonale.

5° Pour l'analyse des coordonnées normales appartenant à la représentation irréductible A_u de C_{2h}, les vibrations de torsion du squelette carbonique [7] et les vibrations ν(CH) n'ont pas été considérées.

6° Pour l'analyse des coordonnées normales de la symétrie B_u, seulement les vibrations ν(CH) ont été négligées.

7° Les valeurs choisies des constantes de forces se présentent comme suit :

Mode de vibration.	Notation de Brown, Sheppard, Simpson.	Constante de force.
CH_2-rocking........	$\gamma_r(CH_2)$	$0,70 \cdot 10^{-11}$ erg/rad^2
CH_2-twisting........	$\gamma_t(CH_2)$	$1,325 \cdot 10^{-11}$ »
CH_2-wagging........	$\gamma_w(CH_2)$	$0,663 \cdot 10^{-11}$ »
CH_2-bending........	$\delta(CH_2)$	$0,670 \cdot 10^{-11}$ »
C—C-strechting.....	ν (C—C)	$4,05 \cdot 10^5$ dyne/cm
C—C—C-bending...	δ (C—C—C_t)	$0,91 \cdot 10^{-11}$ erg/rad^2

En appliquant la méthode FG de Wilson [8], on obtient des matrices du type général indiqué dans la figure 1 [9]. Le calcul des valeurs caractéristiques de ces matrices, qui est presque impossible par voie directe, peut être effectué à l'aide de deux procédés d'approximations :

a. Pour les vibrations A_u, la matrice FG peut être

remplacée en bonne approximation par des matrices continuantes, les valeurs propres sont calculées au moyen du calcul de perturbation de Per-Olov Löwdin [10].

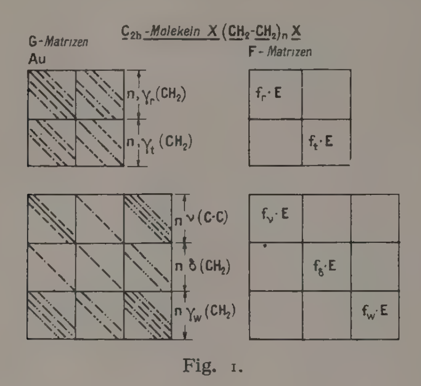


Fig. 1.

b. Les matrices FG pour les vibrations normales du type B_u peuvent être approximées par des polynomes de matrices de Frobenius (matrices circulantes) dont les valeurs caractéristiques sont données analytiquement. De cette manière le calcul des fréquences caractéristiques se réduit à la résolution d'équations du degré 4 au plus. Les résultats de ces calculs sont indiqués dans les figures 2, 3, 4, 5.

La figure 2 montre l'interaction entre les vibrations normales du type B_u, comprenant les vibrations $\delta(CH_2)$, $\gamma_W(CH_2)$, ν(C—C) et δ(C—C—C). La figure 2*a* montre les fréquences calculées sans tenir compte des termes d'interaction entre les quatre modes de vibration. La figure 2*b* montre les effets prononcés produits en négligeant les vibrations δ(C—C—C). La figure 2*c* tient compte explicitement des interactions entre

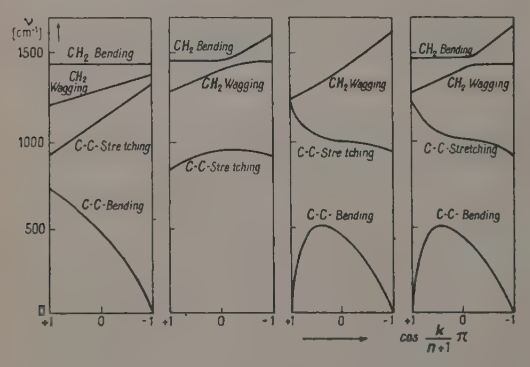


Fig. 2. — Interaction entre les vibrations normales du type B_u des molécules $X(CH_2CH_2)_nX$ ($k = 1, 2, ..., n$).

les modes $\gamma_W(CH_2)$, ν(C—C) et δ(C—C—C); finalement la figure 2*d* exprime la résonance entre les modes de vibration $\delta(CH_2)$ et $\gamma_W(CH_2)$. On remarquera l'influence considérable des interactions sur les fréquences calculées. On n'est donc pas en droit de supprimer les termes correspondants dans les matrices séculaires.

Les figures 3, 4 et 5 représentent les distributions calculées des vibrations normales $\delta(CH_2)$, $\gamma_W(CH_2)$, ν_r(C—C), $\gamma_r(CH_2)$ et δ(C—C—C). On constate par

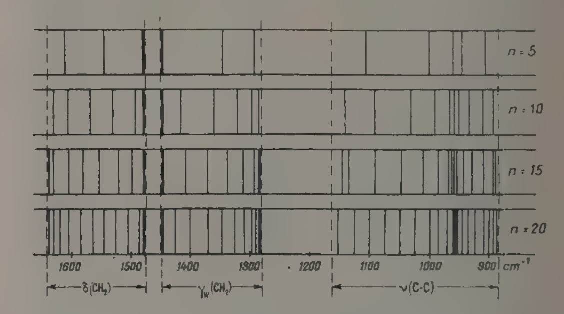


Fig. 3. — Valeur (calculées) des fréquences normales du type CH_2-bending, CH_2-wagging et C-C-stretching de la molécule X—$(CH_2—CH_2)_n$—X.

Les lignes marquées en traits épais dans les diagrammes représentent approximativement $\frac{n}{2}$ fréquences normales coïncidentes.

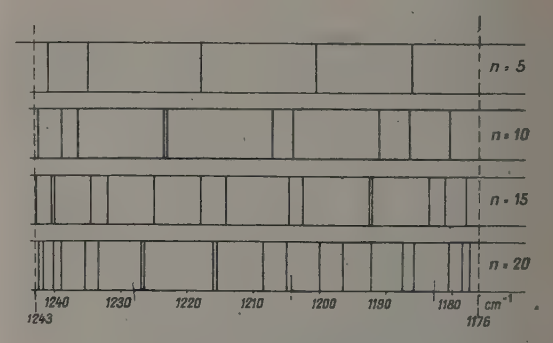


Fig. 4. — Fréquences CH_2-twisting (calculées) pour la molécule X—$(CH_2CH_2)_n$—X.

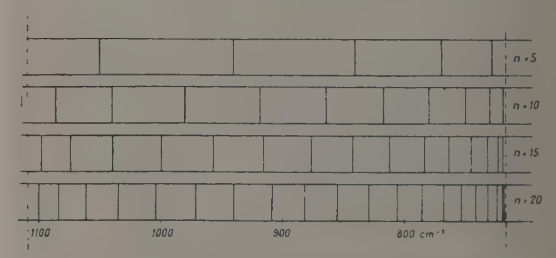


Fig. 5. — Fréquences CH_2-rocking (calculées) pour la molécule X—$(CH_2CH_2)_n$—X.

comparaison que les régions calculées s'accordent bien aux régions attribuées empiriquement [11], [12], [13]. Spécialement la distribution des fréquences des vibrations CH_2-wagging coïncide bien avec les séries observées dans la région 1300-1220. Celles-ci peuvent donc être interprétées comme bandes du type CH_2-wagging.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Brown J. K., Sheppard N. et Simpson Miss D. M. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 261.

[2] Sinclair R. G., MacKay A. F. et Jones R. N. — *Amer. Soc.*, 1952, **74**, 2570, 2575 et 2578.

[3] Heineman S. D., Prelog V. et Günthard Hs. H. — *Helv.*, 1953, **34**, 1148. *Voir* cette publication pour les conditions expérimentales de synthèse et pour les détails techniques de la prise des spectres infrarouges des substances discutées dans le présent Mémoire.

[4] Pour les détails mathématiques, *voir* Primas H. et Günthard Hs. H. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 1659, 1791.

[5] Par conséquence, la validité des calculs est limitée à des nombres n suffisamment grands.

[6] Müller A. — *Proc. Roy. Soc.* — 1928, *A* **120**, 437 a apporté la preuve pour la configuration coplanaire en zig-zag à l'état solide des paraffines $C_{2n}H_{n+2}$.

[7] Nous reviendrons plus tard à ce sujet. L'analyse des coordonnées B_u a produit quelques doutes sur l'admissibilité de ce procédé.

[8] Wilson Br. E. Jr. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 1047; 1941, **9**, 76.

[9] Pour les formules pour les éléments des matrices G et FG, *voir* aussi : Primas H. et Günthard Hs. H. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 1659, 1791.

[10] Per-Olov Löwdin. — *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1396.

[11] *Voir* le travail de Brown, Sheppard et Simpson, *loc. cit.*

[12] On doit excepter pourtant la branche de haute fréquence du mode CH_2-bending qui s'étend selon le calcul jusqu'à 1600 cm⁻¹, et qui contient environ $\frac{n}{2}$ oscillations normales. Elle n'a jamais été observée jusqu'ici.

[13] L'origine du doublet à 720 et 730 cm⁻¹, fréquemment observé dans les spectres de chaînes de groupes CH_2 ne se laisse pas interpréter sans contrainte par les séries calculées pour le mode $\gamma_u(CH_2)$.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 211.

LE SPECTRE D'ABSORPTION ÉLECTRONIQUE ET LES VIBRATIONS MOLÉCULAIRES DU THIOPHOSGÈNE

Par Jules DUCHESNE,

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége,
Cointe-Sclessin (Belgique).

Le spectre d'absorption de la molécule $CSCl_2$ comprend trois systèmes de bandes différents compris dans la région de 5 700 à 2 600 Å. Le travail actuel se rapporte au système de plus faible intensité situé du côté des grandes longueurs d'onde de 5 700 à 4 000 Å environ. Dans l'état normal, $CSCl_2$ présente la symétrie C_{2v} et ses fréquences fondamentales sont bien connues [1], [2]. L'attribution que nous suggérons diffère de l'assignement, qui avait été proposé par Thompson [1], par la permutation des valeurs pour ν_5 et ν_6. Cette modification est fondée sur une analogie avec le comportement des fréquences de la molécule de phosgène [3], où $\nu_6 > \nu_5$. On a finalement :

$$A_1 \begin{cases} \nu_1 = 1121 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2 = 496 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3 = 287 \text{ cm}^{-1}; \end{cases}$$

$$B_2 \begin{cases} \nu_4 = 660 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_5 = 200 \text{ cm}^{-1}, \end{cases} \qquad B_1 \{ \nu_6 = 363 \text{ cm}^{-1}.$$

L'analyse du spectre visible [2], [4] a permis d'identifier quatre des six fréquences de l'état excité correspondant. Ce sont (¹) :

$$A_1^* \begin{cases} \nu_1^* = 914 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2^* = 450 \text{ cm}^{-1} \quad (^2), \\ \nu_3^* = 240 \text{ cm}^{-1}, \end{cases}$$

$$B_2^* \begin{cases} \nu_4^* = 610 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_5^* = \quad ? \quad ; \end{cases} \qquad B_1^* \{ \nu_6^* = 360 \text{ cm}^{-1}.$$

Les transitions dues aux vibrations antisymétriques satisfont à la règle de sélection $\Delta v = 2$. En outre, les séries correspondantes sont d'intensité relativement très faibles et elles sont très courtes. On peut donc en déduire que la molécule conserve la symétrie C_{2v} de l'état normal, tout au moins en très bonne approximation. A partir de cet ensemble de résultats et moyennant certaines considérations théoriques sur les couplages, il est possible de calculer les paramètres

(¹) Pour éviter toute confusion, les grandeurs caractérisant l'état excité sont affectées d'un astérisque.

(²) Il est à noter que cette fréquence a pu être estimée par analogie avec le comportement de ν_1^*.

d'une fonction potentielle de vibration très générale pour les deux états. Celle-ci peut s'écrire :

$$2U = f_1\,\Delta l_1^2 + f_2\sum_2^3 \Delta l_i^2 + f_\theta\, l_2^2\,\Delta\theta^2 + f_\Phi\, l_2^2\,\Delta\Phi^2$$

$$+ 2f\,\Delta l_2\,\Delta l_3 + 2\gamma_c\, l_2\,\Delta l_1\,\Delta\theta + 2f_c\sum_2^3 \Delta l_1\,\Delta l_i$$

$$+ 2g'_c\, l_2\sum_2^3 \Delta l_i\,\Delta\Phi + 2g''_c\, l_2\sum_2^3 \Delta l_i\,\Delta\theta,$$

pour les vibrations A_1, et

$$2U = f_2\sum_2^3 \Delta l_i^2 + f_\Phi\, l_2^2\,\Delta\Phi^2$$

$$+ 2f\,\Delta l_2\,\Delta l_3 + 2g'_c\, l_2(\Delta l_2 - \Delta l_3)\,\Delta\Phi,$$

pour les vibrations B_2.

Dans ces expressions, l_1 et l_i sont respectivement les distances interatomiques CS et CCl, tandis que θ et Φ sont les angles des liaisons ClCCl et ClCS, à la position d'équilibre. Les valeurs qu'on peut déduire des relations aux fréquences [5] pour les forces de valence-déformation et les couplages caractérisant les deux états sont données, en unités 10^5 dynes/cm, au tableau ci-après :

	État	
	excité.	normal.
θ^*	130°	116°
f_1^*	4,34	6,75
f_2^*	3,07	3,6
f^*	0,76	0,575
f_θ^*	0,22	0,385
f_Φ^*	0,28	0,40
f_c^*	0,2	0,335
γ_c^*	— 0,31	— 0,516
$g_c'^*$	0,45	0,6
$g_c''^*$	0,42	0,6

L'étude de la variation des constantes de force de l'état excité en fonction de l'angle θ^* montre qu'au delà de 130°, les forces deviennent imaginaires. Ceci fournit pour cet angle une limite supérieure et l'on peut montrer qu'il s'agit, en fait, d'une bonne approximation de la réalité physique. L'examen du tableau met immédiatement en relief les points suivants :

1° La force de liaison CS (f_1) diminue de 35 pour 100, à l'état excité;

2° La force de liaison CCl (f_2) diminue de 15 pour 100;

3° Les forces de déformation ClCCl (f_θ) et SCCl (f_Φ) diminuent de 30 pour 100 environ.

Ces résultats sont compatibles avec une transition électronique interdite de type $n \to \pi^*$ [4]. Une discussion détaillée permet de déduire de ces prémisses une mesure du pouvoir antiliant de l'orbitale π^*, qui neutralise le pouvoir liant d'au moins un des électrons de la liaison π du radical CS et une estimation du degré de délocalisation de l'orbitale qui indique une participation des électrons $3p\pi$ des atomes de chlore. En outre, le fait remarquable d'une diminution particulièrement élevée des forces de déformation s'interprète bien en admettant que les électrons non liants n jouent un rôle considérable, par suite des interactions répulsives électrostatiques avec les liaisons CCl, dans la détermination des angles de valence. Lorsqu'un des électrons n situé dans le plan de la molécule est distribué perpendiculairement à ce plan, par excitation dans l'orbitale π^*, ces forces répulsives diminuent et l'on a une diminution correspondante des forces de déformation, en accord avec les calculs. En outre, on comprend maintenant une des raisons profondes de l'ouverture de l'angle ClCCl. On est en présence ici d'un cas très clair, quasi expérimental, de l'incidence des « lone-pairs » sur les propriétés moléculaires, en accord avec les déductions théoriques [6]. Ce dernier point de vue ne s'impose complètement qu'à la condition de considérer les électrons σ et π comme des sytèmes indépendants. Or, ainsi qu'on l'a montré [7], [8], cette séparation n'est pas rigoureuse. En conséquence, une partie de la variation des constantes de déformation pourrait provenir de cet effet. Enfin, en ce qui concerne les couplages, dans l'analyse détaillée desquels il est impossible d'entrer ici, nous remarquerons uniquement qu'ils conservent, à l'état excité, le signe de l'état normal. Ceci semble une caractéristique générale pour les transitions $n \to \pi^*$ et également $\pi \to \pi^*$ [8], [9]. Il est à noter que le couplage liaison-liaison f s'accroît à l'état excité, ce qui indique une sensibilité particulière de ce couplage vis-à-vis de la nouvelle distribution de charges. En effet, la densité de charge dans CCl_2 augmente par suite de l'excitation de l'électron non liant localisé sur l'atome de soufre dans une orbitale π^* qui, ainsi qu'on l'a vu, implique les liaisons CCl. D'après la relation bien connue de Badger [10], on peut montrer, à partir des forces déterminées ici, que les distances interatomiques CS et CCl varient respectivement de 1,63 à 1,72 Å et de 1,70 à 1,74 Å, en passant de l'état normal [11] à l'état excité.

Nous appliquons en ce moment la méthode actuelle à l'étude des autres systèmes du thiophosgène, ainsi qu'à d'autres molécules qui s'y rattachent, en vue de préciser davantage les états de valence des états excités et d'établir une classification plus complète des transitions électroniques et des états perturbateurs impliqués dans l'apparition des transitions interdites par la symétrie des fonctions d'onde.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Thompson H. W. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 748.
[2] Henri V. et Duchesne J. — *Nature*, 1939, **143**, 28; *Bull. Soc. Roy. Sc., Liége*, 1939, **1**, 19.
[3] Nielsen A. H., Burke T. G., Woltz P. J. H. et Jones E. A. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 596.
[4] Duchesne J. — *Bull. Acad. Roy. Belg.* 1953, **39**, 697.
[5] Duchesne J. — *Mém. Soc. Roy. Sc. Liége*, 1943, **1**, 429.
[6] Pople J. A. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1951, **210**, 327.
[7] Coulson C. A., March N. H. et Altmann S. L. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1952, **38**, 372.
[8] Duchesne J. et Burnelle L. — *J. Chem. Phys.* 1943, **21**, 2005.
[9] Duchesne J. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 548.
[10] Badger R. M. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 710.
[11] Brockway L. O., Beach J. Y. et Pauling L. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2693.

SUR L'ABONDANCE DU MONOXYDE DE CARBONE TELLURIQUE AU JUNGFRAUJOCH (SUISSE)

Par W. BENESCH et M. MIGEOTTE,
Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége, Cointe-Sclessin (Belgique)
et L. NEVEN,
Observatoire royal d'Uccle (Belgique).

En 1948, l'étude du spectre solaire, dans la région de 4,6 μ, permit à un des auteurs (M. M.) d'observer nettement des raies d'absorption caractérisant la présence de monoxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre (*Phys. Rev.*, 1949, 75, 1108). Ces observations avaient été effectuées près d'une ville industrielle américaine, à Columbus (Ohio) et des variations furent observées dans l'abondance du CO. Depuis lors, le CO atmosphérique a fait l'objet d'observations en différents endroits des États-Unis, au Canada et en Suisse. Signalons, en particulier, la dernière étude publiée sur ce sujet, par J. L. Locke et L. Herzberg (*Canad. J. Phys.*, 1953, 31, 504). Ces auteurs ont observé que l'épaisseur réduite de CO rapportée au zénith, variait de 0,09 à 0,18 atm/cm au-dessus de Ottawa, pendant la période d'observation (du 2 juin au 24 octobre 1952). D'après les travaux publiés jusqu'à présent, on est amené à déduire que la distribution géographique du CO tellurique est universelle, que sa distribution en hauteur est exponentielle et que son abondance est sujette à des variations qui peuvent être quotidiennes. Notons toutefois que les différents observateurs ne sont pas complètement d'accord sur tous ces points.

En 1950 et en 1951, le spectre infrarouge du soleil a été enregistré, pendant plusieurs mois, à la station scientifique internationale du Jungfraujoch (Suisse), à une altitude de 3 580 m.

Nous avons déjà signalé que les spectres obtenus permettaient de détecter le CO tellurique (*Physica*, 1950, 16, 423; *Mém. Soc. Roy. des Sc.*, Liége, 1952, 12, 165). Récemment, tous les enregistrements que nous possédons ont été spécialement examinés en vue de déterminer l'abondance de CO au-dessus du Jungfraujoch. Les résultats obtenus font l'objet de cette Note.

Il convient tout d'abord de faire quelques remarques importantes sur les spectres dont nous disposons et sur la station d'observations. Les spectres ont été pris, à grande dispersion. Ils donnent la possibilité d'effectuer des mesures précises sur les raies individuelles de la bande de vibration-rotation de CO, dans la région de 4,6 μ. Vu la haute altitude de la station d'observations, l'absorption par la vapeur d'eau tellurique est fort réduite, ce qui augmente beaucoup la confiance à accorder aux données d'observations. Enfin, le Jungfraujoch est situé dans une région de la Suisse très peu industrialisée et la station elle-même est éloignée de toute source tant soit peu importante de monoxyde de carbone dû à l'activité humaine.

Comme dans le travail de Locke et Herzberg précédemment cité, nos mesures d'abondance sont basées sur la raie R(3) de CO. Ce choix résulte des considérations suivantes : la raie R(3) est suffisamment intense pour caractériser nettement l'absorption par CO; la courbe de croissance de cette raie obéit à la « loi de la racine carrée », ce qui permet d'éviter les complications et les incertitudes résultant de la « région de transition »; la raie (R3) semble être peu perturbée par les raies de vapeur d'eau voisines; enfin, l'influence du CO solaire peut être considérée comme négligeable pour la raie en question.

Dans la méthode utilisée, la détermination d'abondance est basée sur la « largeur équivalente » de la raie choisie, c'est-à-dire sur le quotient de la « surface » de la raie par la hauteur du signal (en l'absence d'absorption); ce quotient étant ensuite exprimé en nombres d'ondes, en tenant compte de la dispersion du spectrographe employé. Les largeurs équivalentes d'une même raie sont déduites d'un certain nombre d'enregistrements pris au cours d'une même journée. Ces valeurs sont généralement portées en abscisses sur un diagramme à axes rectangulaires, tandis que les sécantes des distances zénithales correspondantes du soleil sont portées en ordonnées, des échelles logarithmiques étant utilisées sur chacun des axes. Un graphique de ce genre est utile à plusieurs points de vue : il permet de déterminer la portion de la courbe de croissance suivie par la raie utilisée; il donne la possibilité d'estimer la qualité des observations et des mesures; enfin, une valeur « moyenne » de la largeur équivalente, pour le jour en question et pour une masse d'air, peut être obtenue par extrapolation graphique. C'est la quantité requise pour déterminer l'abondance rapportée au zénith. Toutefois, l'application de cette méthode nous a permis de constater que nos données d'observations sont suffisamment bonnes pour ne pas nous contenter d'une valeur « moyenne » de l'abondance couvrant plusieurs heures d'observations, car cette valeur ne permet pas de tirer toutes les informations possibles de nos enregistrements. En fait, avec ceux-ci, noux pouvons déceler des variations réelles du CO atmosphérique qui se passent en moins d'une heure. Par conséquent, dans le présent travail, chaque observation de la raie R (3) a été utilisée pour déterminer l'abondance de CO rapportée au zénith. Notons que l'estimation nécessaire de certains facteurs (comme, par exemple, celle de la température effective de CO) peut introduire des erreurs de l'ordre de 5 à 10 pour 100 sur les valeurs absolues finales de l'abondance. Toutefois, les erreurs

relatives de nos déterminations sont certainement inférieures à 5 pour 100, ce qui permet d'attribuer une existence réelle à la plupart des fluctuations constatées.

La figure 1 donne les résultats obtenus pendant trois jours en 1951 pour lesquels les données sont relativement nombreuses. Le temps est porté en abscisses et l'abondance de CO rapportée au zénith, en ordonnées. Notons que, pour le 7 juin, le point le plus bas correspond au début de la matinée, tandis que les points obtenus pour l'après-midi et le début de la soirée se situent près d'une abondance moyenne un peu plus grande. D'autre part, le 20 septembre, au début de la matinée, l'abondance de CO était à peu près aussi élevée que la plus grande valeur du 7 juin; puis, en l'espace de 2,30 h, elle a diminué de 40 pour 100, atteignant 0,043 atm/cm. Cette valeur, observée vers midi, s'est à peu près maintenue pendant le reste de la journée. Elle a d'ailleurs encore été retrouvée 24 h plus tard.

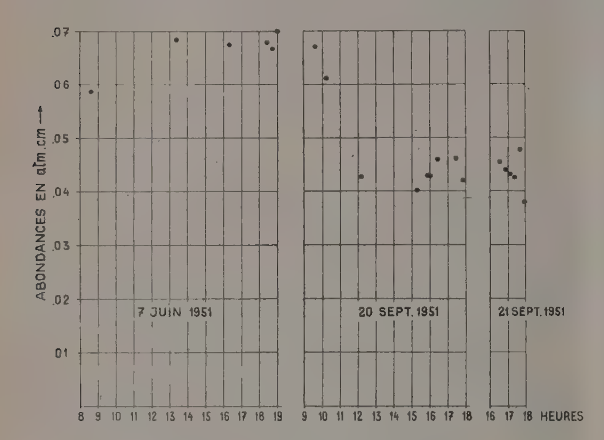


Fig. 1. — CO au-dessus du Jungfraujoch.

Des variations observées dans l'abondance de CO pendant ces trois jours, il semble possible de tirer au moins quelques conclusions négatives concernant la cause des fluctuations. Le fait que le CO a pu augmenter pendant la matinée du 7 juin et décroître pendant la matinée du 20 septembre, semble indiquer que l'effet n'est pas de nature diurne. En d'autres termes, les radiations solaires ne joueraient pas le rôle principal. Les relations entre le temps et l'abondance révèlent aussi qu'il y a peu de possibilités pour un effet Est-Ouest prononcé. Sur une étendue de l'ordre de 20 km aux environs du Jungfraujoch, il n'y a pas de tendance à une plus grande contamination dans l'une ou l'autre direction. Cette déduction est basée sur la nécessité de suivre le soleil au cours des observations. Notons, en effet, que les enregistrements obtenus le matin se rapportent aux conditions de l'atmosphère vers l'Est de la station, tandis que ceux de l'après-midi correspondent à la situation vers l'Ouest.

La figure 2 résume tous les résultats obtenus jusqu'à présent. Les trois premières données se rapportent à trois jours d'août 1950 pendant lesquels les abondances de CO étaient relativement faibles. Les lignes suivantes donnent les valeurs pour deux jours consécutifs en avril 1951, montrant une augmentation d'un jour à l'autre. La deuxième valeur est la plus élevée qui ait été observée jusqu'à présent, indiquant environ cinq fois plus de CO que l'abondance la plus faible. Pour les données qui ont déjà été discutées, nous n'avons indiqué qu'un seul point pour chacune des après-midi des 7 juin, 20 et 21 septembre 1951.

En vue de comparer nos observations avec celles de Locke et Herzberg, nous avons rapporté nos déterminations au niveau de la mer, en admettant une répartition exponentielle du CO en altitude. Nous trouvons alors que l'abondance du CO a varié de 0,025 à 0,11 atm/cm au cours de nos observations, tandis que les auteurs cités trouvent une variation de 0,09 à 0,18 atm/cm au-dessus de Ottawa. Notons que Howard et Shaw ont estimé que l'abondance moyenne de CO, au-dessus de Columbus (Ohio) était de 0,10 atm/cm les 6 et 8 mars 1952, tandis que Goldberg a obtenu 0,13 atm/cm comme abondance rapportée au niveau de la mer en utilisant des enregistrements pris au Mont Wilson (E. U.) et en supposant une répartition exponentielle en altitude.

En comparant nos résultats avec les données météorologiques correspondantes, aucune corrélation significative n'a été trouvée jusqu'à présent. L'abondance de CO ne paraît reliée ni au passage d'un front froid ou chaud, ni à certaines situations de masses d'air froides ou chaudes. Les trajectoires suivies par les grandes masses d'air, qui sont arrivées au-dessus du Jungfraujoch au moment des observations, n'expliquent pas non plus les variations observées. Il apparaît donc que le mouvement général de l'air à l'échelle continentale n'est pas spécialement à considérer, tandis que l'influence d'effets locaux nous paraît exclue, vu la situation privilégiée de la station.

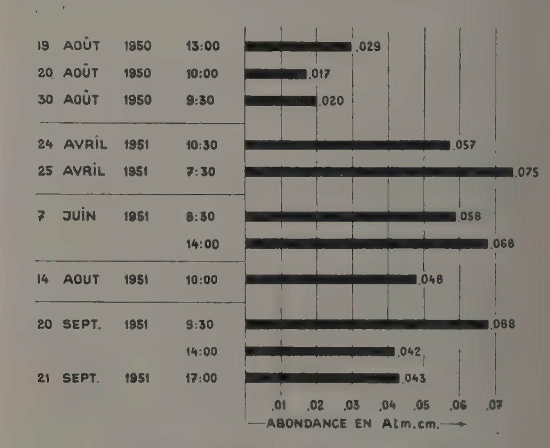


Fig. 2. — CO au-dessus du Jungfraujoch.

Pour expliquer les phénomènes observés, on pourrait envisager la possibilité de l'existence dans l'atmosphère, de courants ou de « cellules » de CO qui auraient une origine locale en ce sens que le CO aurait

été produit dans une région limitée. Ces courants ou ces « cellules » voyageraient, sans dilution excessive, jusqu'à la station d'observation. L'existence d'une limite de démarcation entre air contaminé et non contaminé est en accord avec certaines observations météorologiques. Jusqu'à présent, le dernier processus proposé nous paraît le plus plausible pour rendre compte des variations rapides de l'abondance de CO.

Des détails concernant le présent travail paraîtront prochainement dans un numéro spécial du *Journal of the Optical Society of America*, publié à l'occasion du 80e anniversaire du Docteur W. W. Coblentz.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 215.

DOSAGE DES GROUPEMENTS STRUCTURELS DANS LES HYDROCARBURES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE PROCHE

Par E. D. KUNST,

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Pays-Bas).

Le dosage quantitatif des groupements structurels dans les hydrocarbures (c'est-à-dire CH_3, CH_2, CH-tertiaire et CH-aromatique) à l'aide de la bande d'absorption infrarouge vers 3,4 μ et ses harmoniques, notamment la deuxième harmonique vers 1,2 μ, a été décrit par plusieurs auteurs [1] à [5]. La région de 1,2 μ a souvent été préférée pour des raisons instrumentales, l'optique en verre ou en quartz étant utilisable dans cette région. Comme nous avions à notre disposition un spectrographe muni d'un prisme en LiF (Beckman IR 2) avec lequel on peut travailler aussi bien à 3,4 μ qu'à 1,2 μ, nous avons fait une étude comparative de ces deux régions. En général, on peut dire que la bande fondamentale a l'avantage d'être beaucoup plus intense, ce qui permet de travailler avec de très petites quantités de substance. Elle permet le dosage des groupes CH_3 et CH_2 avec une bonne précision, surtout pour les groupes CH_2 dans les chaînes assez longues. La deuxième harmonique exige des échantillons beaucoup plus grands (quelques centimètres cubes), mais en revanche permet aussi le dosage des groupes CH-tertiaires et CH-aromatiques.

Pour la mise au point de ces méthodes, il était nécessaire de mesurer les spectres de « substances modèles » aussi nombreuses et aussi diverses que possible. Nous en avons utilisé plus de 40. A partir des données obtenues, les coefficients d'extinction moyens pour chaque groupe, à chacune des longueurs d'onde choisies, ont été déterminés par voie graphique. Pour la région fondamentale ceci ne pose pas de grands problèmes. Les bandes correspondant aux groupes CH_3 (à 3378 μ) et aux groupes CH_2 (à 3413 μ) sont presque toujours faciles à distinguer et ne se chevauchent que relativement peu. Toutefois les différences individuelles sont assez grandes de sorte qu'il faut distinguer deux classes d'hydrocarbures selon le degré de ramification plus ou moins grand, les coefficients d'extinction étant différents pour les deux classes.

Par contre, pour la deuxième harmonique, les bandes d'absorption dues aux groupes CH_3, CH_2 et CH-tertiaire respectivement sont presque toujours réunies en une bande plus large, dont le contour seulement trahit la présence et les quantités relatives des trois groupes en question. Néanmoins nous sommes parvenus à dégager des coefficients d'extinction pour chaque groupe aux longueurs d'onde 1,142 μ (CH-aromatique), 1,190 μ (CH_3), 1,211 μ (CH_2) et 1,225 μ (CH-tertiaire). Nous ne donnons pas ici les valeurs de ces coefficients, parce qu'elles dépendent fortement des conditions expérimentales. Le tableau I donne une idée des résultats que l'on peut obtenir par cette méthode.

TABLEAU I.

Dodécyl-2-benzène.

	CH_3.	CH_2.	CH tertiaire.	CH aromatique.
Selon la formule...	2	9	1	5
Mesuré à partir de la bande 3,4 μ.....	1,9	8,9	–	–
Mesuré à partir de la bande 1,2 μ.....	2,1	8,9	1,1	4,8

Cette méthode s'applique aussi bien aux hydrocarbures aliphatiques qu'aux aromatiques, même aux dérivés du naphtalène comme nous l'avons pu confirmer à plusieurs reprises.

En général on peut compter sur une erreur ne dépassant pas 5 pour 100 du poids total pour chacun des groupes déterminés, surtout si les deux méthodes sont combinées.

Malheureusement les résultats obtenus avec les hydrocarbures cyclaniques et particulièrement pour les dérivés du cyclopentane sont beaucoup moins bons et ceci sans qu'il existe un moyen sûr pour déceler la présence de ce genre de substances dans les mélanges. Cette circonstance limite quelque peu les applications de notre méthode dans le domaine des mélanges naturels d'hydrocarbures.

Tableau II.

	CH_3.	CH_2.	CH tertiaire (¹).	CH aromatique.
Propyltétraline	2,3	3,9	(1,4)	3,6
Tétraline	1,2	3,1	(1,2)	3,6
Δ	+ 1,1	+ 0,8	(+ 0,2)	± 0,0
Valeur théorique :				
n-propyl (*structure choisie*)	+ 1	+ 1	+ 1	± 0
isopropyl	+ 2	− 1	+ 2	± 0
n-propyl	+ 1	+ 2	± 0	− 1
isopropyl	+ 2	± 0	+ 1	− 1

(¹) La valeur pour CH-tertiaire est souvent peu exacte et ne saurait influencer le résultat de cette comparaison.

Une tentative d'application des mêmes méthodes aux composés oxygénés comme les alcools, cétones, esters, etc. n'a pas non plus donné des résultats satisfaisants.

Ces anomalies n'empêchent pas une autre application de cette analyse, souvent très utile quand il s'agit de choisir entre plusieurs structures possibles pour une substance pure. Dans ce cas, on comparera son spectre avec celui d'une substance modèle, semblable en ce qui concerne la partie de la structure qui est la cause de l'anomalie.

Comme exemple de cette technique nous voulons citer l'identification d'une propyltétraline. Pour cette substance, il fallait établir dans lequel des deux cycles de la tétraline se trouvait le substituant et pour ce dernier s'il s'agissait d'un groupe *n*-propyl ou isopropyl. L'analyse de la bande à 1,2 et sa comparaison à la tétraline a permis d'établir qu'un groupe *n*-propyl se trouvait dans le noyau hydrogéné de la tétraline. Le tableau II donne les valeurs trouvées pour les différents groupes dans ce cas en appliquant les coefficients d'extinction habituels. La différence est comparée aux valeurs « théoriques » pour les différentes structures possibles.

Il est évident que par ce genre d'analyse on ne peut pas établir si le substituant se trouve en position α ou β.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Rose F. W. — *Bur. Stand. J. Research,* 1938, **20**, 129.
[2] Hibbard R. R. et Cleaves A. P. — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 486.
[3] Evans A., Hibbard R. R. et Powell A. S. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1604.
[4] Hastings S. H., Watson A. T., Williams R. B. et Anderson Jr. J. A. — *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 612.
[5] Lauer J. L. et Rosenbaum E. J. — *Appl. Spectrosc.*, 1952, **6**, 29.

ÉTUDE DES DEFAUTS DE RÉSEAU DANS LES SOLIDES A L'AIDE DE L'ABSORPTION HERTZIENNE; RELATION AVEC L'ABSORPTION INFRAROUGE (1).

Par Mme Marie FREYMANN et M. René FREYMANN,
Faculté des Sciences, Rennes (France).

1. L'absorption hertzienne Debye et l'énergie d'activation. — A l'aide de techniques appropriées [4], on étudie l'absorption ε'' des solides dans l'ensemble du spectre hertzien en fonction de deux paramètres : la fréquence et la température. On

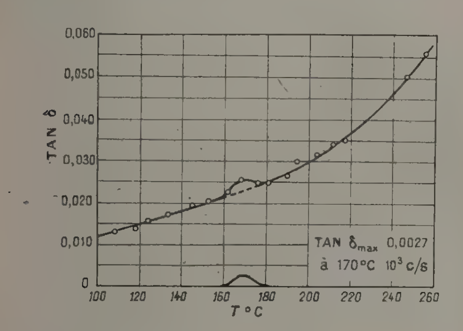


Fig. 1. — KCl.

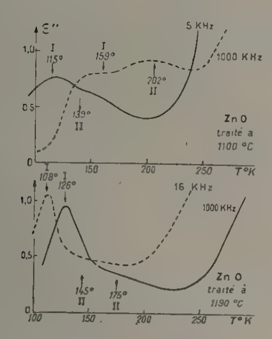


Fig. 2. — ZnO.

observe ainsi des bandes d'absorption du type Debye [4], [5] dont on peut considérer trois exemples typiques : Cristal ionique (ex. : NaCl ou KCl); Solide semi-conducteur (ex. : ZnO, U_3O_8); Cristal moléculaire (ex. : H_2O glace).

Dans ces divers cas on a donc tracé les courbes $\varepsilon''(\nu, T)$.

D'après ces courbes, on peut déterminer la fréquence ν_c correspondant au maximum de ε'' à la température T. La théorie élémentaire du phénomène donne [4], [5] : $\nu_c = A\, e^{-\frac{U}{RT}}$. Par suite, on déduit de la pente des courbes $\log \nu_c\left(\frac{1}{T}\right)$, outre la quantité A dont nous ne parlerons pas ici (*voir* [4]), la quantité U,

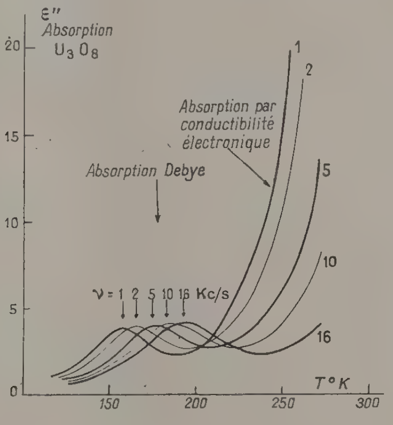


Fig. 2. *bis.* — U_3O_8.

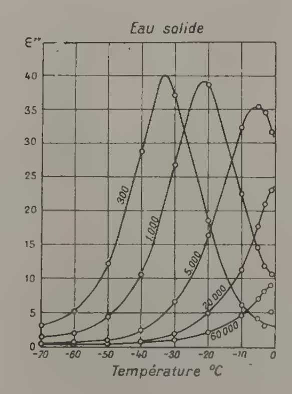


Fig. 3. — H_2O.

« énergie d'activation ». Par exemple : NaCl : 0,7 à 0,8 eV; ZnO : 0,18 ou 0,28 eV (suivant le traitement subi); H_2O glace : 0,55 eV, etc.

Cette énergie d'activation des défauts de réseau U, déduite de l'absorption hertzienne, peut être comparée

(1) Cette Note constituant le texte d'une communication au Congrès Spectroscopie Moléculaire de Paris (juillet 1953), on retrouvera donc ici, *à côté de données nouvelles, divers résultats déjà exposés précédemment* [4].

[8], [9], [10] d'une part à celle (E) déduite de mesures de conductivité en courant continu $\left(\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{RT}}\right)$ et, d'autre part, aux données de l'absorption infrarouge; c'est de ce dernier point qu'il sera question maintenant.

2. Interprétation de l'absorption hertzienne et de l'absorption infrarouge des solides par l'hypothèse des défauts de réseau. — 1° *Rappel sommaire sur la théorie des solides et les défauts de réseau.* — Alors que pour un corps à l'état de vapeur les niveaux d'énergie sont très étroits, on sait [6 *bis*], [8], [9], [10] que, pour un corps solide, une large « bande de valence » correspond au dernier niveau (de valence) de l'atome isolé; et, au-dessus, une large « bande de conduction » correspond au premier niveau excité de l'atome isolé (*fig.* 4). Ceci pour les solides *purs*.

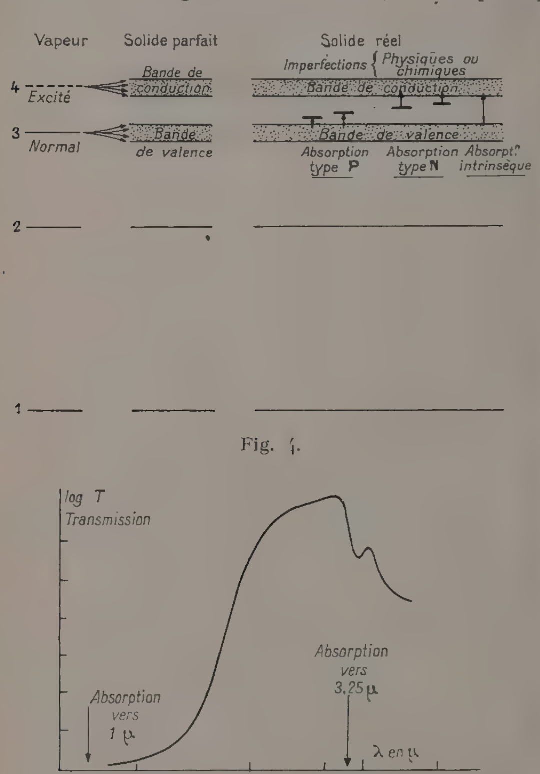


Fig. 4.

Fig. 5. — Absorption infrarouge du bore (Lagrenaudie, Ec. Norm. sup., Paris).

Dans un solide présentant des *impuretés* ou *défauts de réseau* (au sens général du terme), des niveaux intermédiaires, généralement très étroits, apparaissent entre la bande de valence et la bande de conduction : type N quand ces niveaux intermédiaires sont voisins de la bande de conduction, type P quand ils sont voisins de la bande de valence. Dans chacun de ces cas, les défauts de réseau peuvent être de deux types : « Impuretés *chimiques* » (traces d'un corps étranger); « Impuretés *physiques* » (défauts de Schottky ou défauts de Frenkel, dislocations).

2° *Défauts de réseau des solides et absorption infrarouge.* — L'exemple du bore étudié par Lagrenaudie [7] va nous permettre de montrer de façon schématique les liens existants, pour certains solides, entre l'absorption infrarouge d'origine *électronique* et les défauts de réseau du solide.

Le bore examiné présentait dans le proche infrarouge (*fig.* 5) une très large bande d'absorption entre le visible et 1 μ environ, puis une autre entre 3,25 μ environ et l'infrarouge plus lointain (avec, par conséquent, un maximum de transmission entre 1 et 3,25 μ).

En se rappelant que 1 eV correspond à 8 066 cm⁻¹ on remarquera que 1 μ *correspond à* U = 1,24 eV *et* 3,25 μ *correspondent à* 0,38 eV. Le maximum d'absorption de 1 μ correspondrait donc sur la figure 4 au saut entre bande de valence et bande de conduction (1,24 eV) alors que la bande de 3,25 μ proviendrait du saut entre bande de valence et niveau d'impureté (0,38 eV) [7].

L'exemple du bore n'est d'ailleurs pas le premier qui ait été interprété de cette façon. C'est ainsi que l'on a observé [6, p. 132 et 198] une absorption d'origine électronique du germanium et du silicium, dans le proche infrarouge; cette absorption dépend énormément de traces d'impuretés chimiques. C'est également ainsi que peut être interprétée l'absorption électronique dans le proche infrarouge (et aussi la photoconductivité) des sulfure, séléniure, tellure de plomb, etc.

Remarque. — Nous rapprocherons ces résultats de deux observations que nous avions faites, en 1939, en collaboration avec M. J. Lecomte : 1° La forte absorption vers 10 μ, par l'oxyde d'aluminium, de miroirs mal aluminés; 2° La forte absorption entre le visible et l'infrarouge moyen de l'oxyde UO_2 (ce qui nous avait empêché d'en examiner le spectre). Il est probable que ces deux exemples sont des cas particuliers de ce phénomène général : relation entre absorption électronique dans l'infrarouge et défauts de réseau.

3° *Défauts de réseau des solides et absorption hertzienne.* — Il semble établi maintenant [1], [2], [3], [4] que *l'absorption hertzienne Debye des solides est liée aux défauts de réseau* (« physiques » ou « chimiques ») :

A. C'est ce qu'a montré Breckenridge [1], [2] pour *les cristaux ioniques* tels que NaCl, KCl, TlCl, ... : d'une part pour le cristal NaCl ou KCl présentant seulement des défauts « physiques » (*fig.* 1); d'autre part pour le cristal NaCl dans lequel on a introduit systématiquement diverses impuretés « chimiques » ($CdCl_2$, par exemple).

B. C'est également ce que les recherches effectuées à Rennes [3], [4] ont établi pour divers *semi-conducteurs* : l'exemple typique est celui de *l'oxyde de zinc traité à haute température* [3], [4]. Ce traitement a pour effet de créer des défauts (défauts d'oxygène = zinc en excès). A l'apparition de ces défauts est liée l'observation d'une forte absorption hertzienne Debye (en ondes kilométriques, aux environs de 100 à 200° K (*fig.* 2).

Nous avons fait des observations semblables pour divers oxydes : oxydes d'uranium, de fer, de cadmium, etc.

C. Enfin, en ce qui concerne *les cristaux moléculaires* (*fig.* 3; H_2O glace par exemple) nous avons proposé récemment (après Murphy, Schellman, Auty et Cole, Humbel, Jona et Scherrer) d'interpréter également leur absorption hertzienne par l'existence de défauts de réseau : ceci permettrait de faire rentrer dans un même cadre général des phénomènes en apparence très différents (*J. Physique Rad.*, [4], références I, II, III).

4° *Absorption infrarouge et absorption hertzienne des solides.* — On remarquera que *la liaison entre absorption infrarouge (qui donne directement U) et absorption hertzienne (qui donne indirectement U par* $\nu_c = A\, e^{-\frac{U}{RT}}$) *n'a pas encore été faite jusqu'ici*, à notre connaissance du moins : silicium, germanium, bore, avaient été étudiés dans l'infrarouge mais non dans l'hertzien; par contre, les divers oxydes que nous avons examinés dans l'hertzien ne l'ont guère été, jusqu'ici, dans l'infrarouge. De nouvelles recherches restent donc à faire dans ce domaine dont le développement est tout récent; notons seulement que les expériences que nous avons effectuées tout récemment, en collaboration avec M. J. Lecomte (sur ZnO), ont apporté des résultats encourageants en ce qui concerne l'infrarouge. Par ailleurs, des recherches préliminaires sur l'absorption hertzienne du bore ne nous avaient pas permis de mettre en évidence l'absorption Debye. Mais, depuis la rédaction du présent manuscrit, Meinnel, éliminant la conductivité par porteurs libres, vient de montrer *l'existence de l'absorption Debye du bore et du sélénium* (*J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 124). C'est à notre connaissance, le premier exemple, d'une part de *relation entre absorption infrarouge et hertzienne*, d'autre part de l'existence d'une *absorption Debye d'éléments métalloïdiques*.

Ce problème de l'étude des solides nous rappelle que c'est sur les conseils de Mme Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne, que, dès 1937, nous avons abordé ce sujet de recherches. Nous tenons, à l'occasion du Colloque de Spectroscopie Moléculaire de 1953, à saluer respectueusement sa mémoire en rappelant l'importance de son œuvre en Spectroscopie Moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Breckenridge R. G. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 959 et 1950, **18**, 913.

[2] Breckenridge R. G. — Imperfections in nearly perfect crystals, p. 219 (Wiley, New-York, 1952).

[3] Freymann M. et R. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1970; *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 1125; *J. Phys. Rad.*, 1952; **13**, 589.

[4] Freymann M. et R. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 203; *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1256 et *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 165 (II) et 1954, **15**, 82 (III).

[5] Frohlich H. — Theory of dielectrics (Oxford, 1949).

[6] Henisch H. K. — Semi-conducting materials (Butterworths Scientific Publ., Londres, 1951).

[6 *bis*] Kittel C. — Introduction to solid state physics (Wiley, New-York, 1953).

[7] Lagrenaudie. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 554 et 1953, **14**, 14.

[8] Mott N. F. et Gurney R. W. — Electronic Processes... (Oxford, 1940).

[9] Seitz F. — Théorie moderne des solides (Masson, 1949).

[10] Shockley W. — Electrons and holes (Van Nostrand, 1951).

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 15, MARS 1954, PAGE 219.

DÉTERMINATION PAR SPECTROSCOPIE ET PAR FLUORESCENCE DU POIDS MOLÉCULAIRE DE HAUTS POLYMÈRES EN CHAINES

Par E. HEINTZ,

Centre d'Étude de Physique Macromoléculaire, Strasbourg (France).

Il est connu qu'un certain nombre de substances chimiques, principalement des colorants, présentent dans le visible des spectres d'absorption dont les aspects diffèrent suivant le solvant employé. A l'aide de ce phénomène, on peut mettre au point une méthode permettant la détermination du poids moléculaire de hauts polymères en chaînes.

Nous avons constaté que le spectre visible de la rhodamine B en solution varie suivant le solvant employé. La rhodamine B dans le chloroforme présente une forte bande d'absorption vers 5 540 Å. L'intensité de cette bande se trouve fortement diminuée en employant comme solvant le styrolène ou l'éthylbenzène. En plus il y a apparition, dans ces deux derniers solvants, de bandes nouvelles se situant aux environs de 4 350, 4 680, 5 000, 5 800 et 6 600 Å.

En employant comme solvant un mélange de chloroforme et de styrolène ou de chloroforme et d'éthylbenzène, les changements indiqués subsistent. En dissolvant dans une solution de rhodamine B dans le chloroforme du polystyrolène, on obtient encore les mêmes changements : diminution de la bande verte et apparition des cinq bandes nouvelles (*fig.* 1 et 2).

D'autre part, la rhodamine B en solution dans le chloroforme est fortement fluorescente. Nous avons constaté que le styrolène, l'éthylbenzène, les polystyrolènes ainsi que des polyisobutylènes constituent

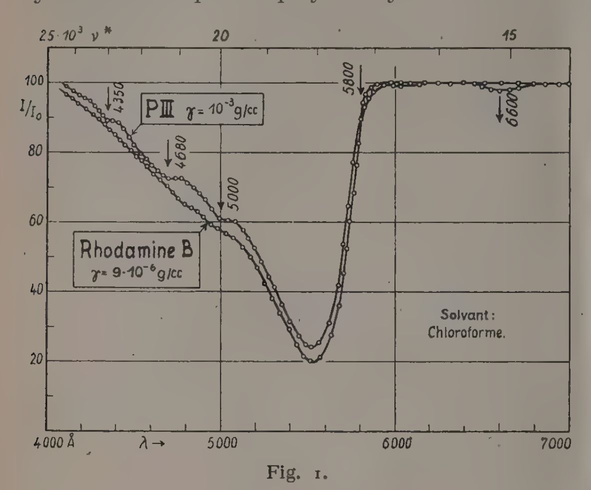


Fig. 1.

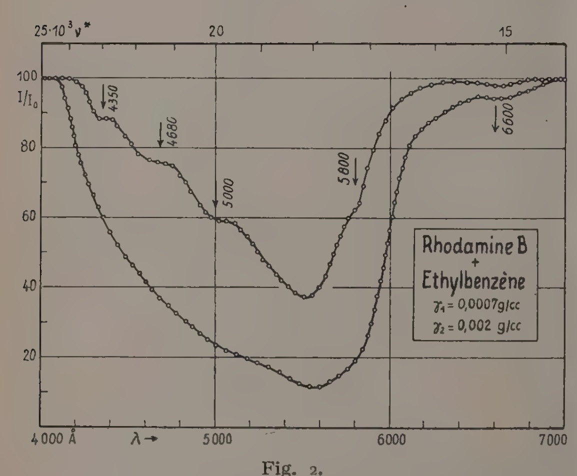


Fig. 2.

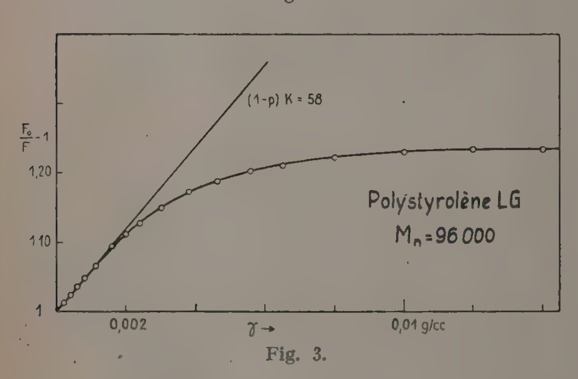


Fig. 3.

des inhibiteurs de fluorescence de la rhodamine B dans le chloroforme.

Cette inhibition trouve sa cause dans la diminution de la bande à 5 540 Å. En effet, l'intensité de la fluorescence d'une substance fluorescente en solution étant proportionnelle à l'absorption de la lumière excitatrice par la substance fluorescente et comme l'absorption de la rhodamine B, en solution dans le chloroforme, diminue en ajoutant du styrolène, de l'éthylbenzène et des polystyrolènes, il s'ensuit nécessairement que l'intensité de la fluorescence diminue lorsqu'on ajoute ces substances à la solution de rhodamine.

Soit maintenant F_0 l'intensité de la lumière fluorescente émise par la solution de rhodamine en l'absence de l'inhibiteur. En ajoutant l'inhibiteur en concentration γ g/cm³, F_0 diminue pour devenir F. Le rapport $\frac{F_0}{F}$ détermine le taux de l'inhibition. Lorsque $\gamma = 0$, on a $\frac{F_0}{F} = 1$, il est donc plus commode de représenter l'inhibition par des courbes en ordonnées $\frac{F_0}{F} - 1$.

La figure 3 montre l'allure du taux d'inhibition $\frac{F_0}{F} - 1$ en fonction de γ pour un polystyrolène LG de masse moyenne en nombre de 96 000. On trouve des courbes analogues pour d'autres polystyrolènes, pour l'éthylbenzène et pour les polyisobutylènes.

Toutes ces courbes représentent des hyperboles de la forme

$$\frac{F_0}{F} - 1 = \frac{(1-p)K\gamma}{\frac{\gamma_f}{M_f} + (p-1)K\gamma}. \qquad (1)$$

En effet, soit φ le rendement lumineux d'une molécule de rhodamine B en solution.

Soit n_f le nombre de molécules fluorescentes par unité de volume, l'intensité de la lumière fluorescente F_0 sera alors

$$F_0 = \varphi n_f.$$

En ajoutant à la solution un inhibiteur de fluorescence, le rendement fluorescent d'une molécule fluorescente diminue (à cause de l'absorption qui a diminué) et devient φ'.

Soit n_i le nombre de molécules de rhodamine inhibées par unité de volume et n_e le nombre de molécules de rhodamine non inhibées.

On a donc

$$n_f = n_e + n_i,$$
$$F = \varphi n_e + \varphi' n_i$$

et

$$F_0 = \varphi n_e + \varphi n_i,$$

donc

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\varphi n_f}{\varphi n_e + \varphi n_i} = \frac{\varphi n_e + \varphi n_i}{\varphi n_e + \varphi' n_i},$$

ce qui donne en posant $p = \frac{\varphi'}{\varphi}$

$$\frac{F_0}{F} - 1 = \frac{(1-p)n_i}{n_f + (p-1)n_i}. \qquad (2)$$

D'autre part le nombre de molécules de rhodamine inhibées par unité de volume est proportionnel au nombre n de molécules inhibées par unité de volume.

On peut donc poser

$$n_i = K' n. \quad (3)$$

En introduisant (3) dans l'équation (2), il vient :

$$\frac{F_0}{F} - 1 = \frac{(1-p)K'n}{n_f + (p-1)K'n}. \quad (4)$$

Si N est le nombre d'Avogadro et M le poids moléculaire de l'inhibiteur, le nombre n de molécules fluorescents est alors :

$$n = \frac{N\gamma}{M}.$$

En remplaçant dans l'équation (4) n par $\frac{N\gamma}{M}$ et n_f par $\frac{N\gamma_f}{M_f}$, il vient :

$$\frac{F_0}{F} - 1 = \frac{(1-p)\frac{K'}{M}\gamma}{\frac{\gamma_f}{M_f} + (p-1)\frac{K'}{M}\gamma}$$

et en posant $K = \frac{K'}{M}$ on a l'équation finale

$$\frac{F_0}{F} - 1 = \frac{(1-p)K\gamma}{\frac{\gamma_f}{M_f} + (p-1)K\gamma}. \quad (5)$$

C'est bien l'équation d'une hyperbole en fonction de γ.

Les tangentes à ces hyperboles, représentant l'inhibition aux faibles concentrations en inhibiteur, ont comme coefficient angulaire

$$(1-p)K = (1-p)\frac{K'}{M}.$$

Aux faibles concentrations, on a donc

$$\frac{F_0}{F} - 1 = (1-p)K\gamma.$$

Pour les différents polystyrolènes que nous avons étudiés, de poids moléculaire variant entre 96 000 et 1300 000, nous avons trouvé que $(1-p)K$ varie proportionnellement à $\sqrt{M}$, M étant le poids moléculaire moyen en nombre déterminé par pression osmotique.

La figure 4 montre les résultats obtenus. Les coefficients angulaires $(1-p)K$ satisfont à l'équation

$$(1-p)K = 0,163\sqrt{M}. \quad (6)$$

A l'aide de cette relation on peut maintenant déterminer le poids moléculaire d'un polystyrolène inconnu. Pour cela il suffit de mesurer son inhibition $\frac{F_0}{F} - 1$ aux faibles concentrations, ce qui donne la valeur de $(1-p)K$, d'où l'on tire la valeur de M d'après l'équation (6). C'est ainsi que nous avons trouvé pour un polystyrolène fractionné américain dénommé (11.26.1952) un poids moléculaire moyen de 544 000. D'après Mme A. M. Jung, le poids moléculaire du même produit déterminé par pression osmotique est de 560 000. Il y a bonne concordance entre ces deux résultats.

Nous avons encore mesuré l'inhibition de la rhodamine B par des isobutylènes et avons également trouvé une relation linéaire entre le coefficient angulaire $(1-p)K$ et $\sqrt{M}$ (*fig.* 5).

Elle est :

$$(1-p)K = 0,214\sqrt{M}. \quad (7)$$

D'une façon générale, les équations (6) et (7) peuvent s'écrire

$$(1-p)K = (1-p)\frac{K'}{M} = A\sqrt{M}$$

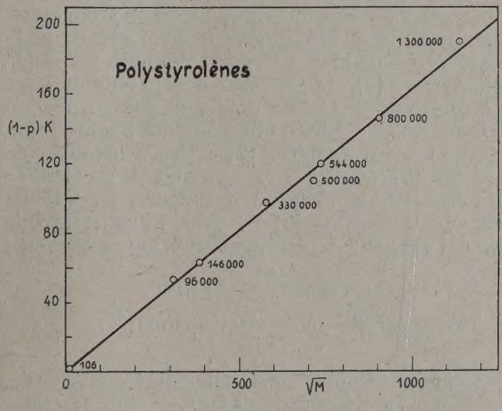


Fig. 4.

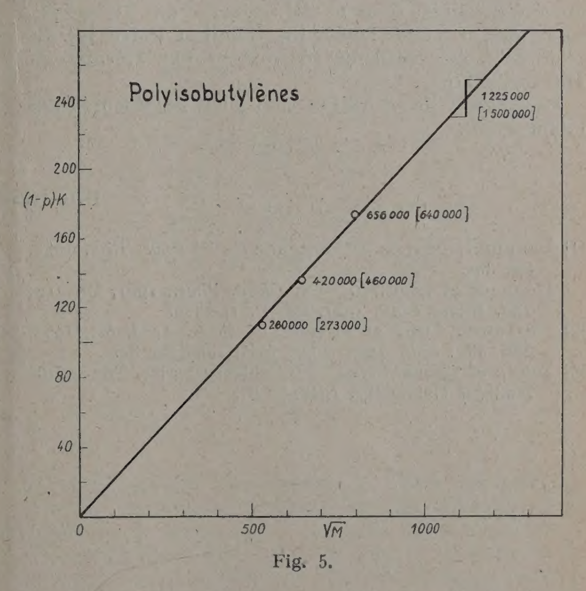


Fig. 5.

ou encore

$$(1-p)K = AM^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

Nous nous proposons de vérifier cette relation sur d'autres exemples.

L'interprétation théorique, en collaboration avec M. Ch. Sadron, sera donnée dans un autre travail.

ANALYSE DES BANDES (4,0), (5,1) ET (6,2) DU SYSTÈME DE VIBRATION-ROTATION DE OH

Par G. DÉJARDIN, J. JANIN et M. PEYRON.
Faculté des Sciences, Lyon (France).

Les bandes de vibration-rotation de OH apparaissent avec une intensité relativement forte dans la flamme oxyacétylénique lorsqu'on emploie un faible excès d'oxygène [1]. Le spectre a été obtenu avec un spectrographe à réseau donnant une dispersion de 20 Å/mm. La structure de rotation des bandes (4,0), (5,1) et (6,2) a été analysée [2] et les constantes de rotation des niveaux $v = 4$, 5, 6 ont été calculées en adoptant pour les niveaux inférieurs, les valeurs de Dieke et Crosswhite [3] et, pour la constante de couplage, la valeur : A = 139,7 cm⁻¹. On a obtenu :

$$B_4 = 15{,}729, \qquad B_5 = 15{,}050,$$
$$B_6 = 14{,}378 \qquad \text{et} \qquad D_{4,5,6} = 0{,}00182.$$

Les longueurs d'onde sont déterminées avec une erreur possible ne dépassant pas 0,2 Å pour les raies intenses. Elles sont inférieures de 2 à 5 Å à celles qui ont été mesurées dans le ciel nocturne par Meinel [4], Cabannes, J. et M. Dufay [5], Small et Petrie [6]. Ce résultat a été confirmé récemment par Herman et Hornbeck [7].

Les termes de vibration sont bien représentés par l'expression.

$$G(v) = 3738{,}1\left(v+\frac{1}{2}\right) - 85{,}230\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + 0{,}6783\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 - 0{,}0436\left(v+\frac{1}{2}\right)^4,$$

qui tient compte à la fois de nos mesures et de celles de Dieke et Crosswhite.

Le dédoublement Λ, observé pour les raies P_1 (état $^2\pi_{\frac{3}{2}}$ de nombre quantique élevé), s'exprime par la formule :

$$\Delta F = q\,K(K+1)$$

en accord avec la théorie de Kronig et de Van Vleck pour le cas *b* de Hund [8]. On a trouvé :

$$q_4 = 0{,}032 \qquad \text{et} \qquad q_5 = 0{,}029.$$

Les valeurs de *q* pour les niveaux de vibrations $v = 0$ à $v = 5$ sont presque exactement proportionnelles à B_v^2; on peut en déduire que le dédoublement Λ répond au cas de « pure précession » de Van Vleck [8].

Un article détaillé, comprenant l'ensemble des résultats expérimentaux, paraîtra ultérieurement aux *Cahiers de Physique*.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BENEDICT, PLYLER et HUMPHREYS. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 337.
HORBECK et HERMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 512; *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 1951, 2739.
[2] DÉJARDIN, JANIN et PEYRON. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 538; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 30.
[3] DIEKE et CROSSWHITE. — Bumblebee Series, The Johns Hopkins University, 1948, n° 87.
[4] MEINEL. — *Astroph. J.*, 1950, **111**, 535; 1950, **112**, 120.
[3] CABANNES et DUFAY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1233.
J. et M. DUFAY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 426.
[6] SMALL et PETRIE. — *Sc. Report*, AR-8, 1952.
[7] Communication privée des auteurs.
[8] KRONIG. — *Z. Physik*, 1928, **50**, 347.
VAN VLECK. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 467.

SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU DANS L'ULTRAVIOLET DE SCHUMANN

Par Mme ANDRÉE JOHANNIN-GILLES et M. BORIS VODAR,
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, Paris (France).

Il existe encore actuellement une certaine confusion dans les données sur la bande d'absorption de la vapeur d'eau située dans l'ultraviolet de Schumann aux environs de 1 700 Å. Pourtant cette bande présente un intérêt à la fois théorique et pratique : c'est la première bande d'absorption électronique de H_2O, celle de plus faible énergie et elle joue probablement un rôle dans l'absorption et la photochimie de la haute atmosphère.

Des études qualitatives de l'absorption ont été faites par plusieurs auteurs. Certains, comme Leifson [1] et Hopfield [2] mentionnent uniquement la présence d'un fond continu. D'autres signalent l'apparition de bandes diffuses. Ainsi Rathenau [3] observe un fond continu aux plus faibles pressions et voit apparaître une série de bandes larges et diffuses lorsque la pression augmente. Price [4] qui, cependant, annonce l'existence d'une structure aux environs de 1 600 Å, comme prolongement d'une série de Rydberg voisine, n'observe rien de tel avec une dispersion de 2,3 Å/mm, bien supérieure à celle de Rathenau (16,9 Å/mm). Les seuls auteurs qui aient fait une étude quantitative de la question sont Wilkinson et Johnston [5]. Ils indiquent la présence de trois bandes diffuses superposées à un fond continu.

Il apparaît donc que la situation était loin d'être claire. Nous avons repris l'étude de cette bande en étendant en outre les mesures aux températures élevées.

Cette étude a été effectuée sur un spectrographe à vide déjà décrit [6].

Les cuves d'absorption, de longueurs 20; 6,2 et 1 cm sont à fenêtres de quartz. Nous avons utilisé également des fenêtres de FLi, mais elles ont été vite dépolies par l'eau. L'eau bidistillée utilisée est distillée une troisième fois sous vide dans l'appareil. La pression dans la cuve d'absorption est définie par la température du liquide en présence dans un appendice. Cet appendice est placé dans un cryostat qui permet de stabiliser la température à 1/10e près. Pour chaque cuve, nous avons fait une vingtaine de spectres en faisant varier la pression.

A une température plus élevée, nous avons placé les cuves dans des fours dans le vide à l'intérieur de la tourelle centrale d'absorption. La température est réglée à ± 3° à l'aide d'un régulateur à thermocouple.

Les seules cuves utilisables à une température plus élevée sont naturellement des cuves soudées à fenêtres de quartz homosil ou de quartz soufflé. Nous avons été gênés par la diminution de la transparence de quartz aux températures élevées. En effet, nous avons constaté une augmentation rapide de l'absorption avec la température aux courtes longueurs d'onde. Nous avons étudié des échantillons de quartz placés dans les fours déjà cités et nous avons obtenu les résultats résumés par la figure 1. Les courbes représentent le logarithme du coefficient d'extinction du quartz homosil à des températures allant de 20 à 900°. Bien que le quartz soit le seul matériau utilisable en cuves soudées, nous avons étudié,

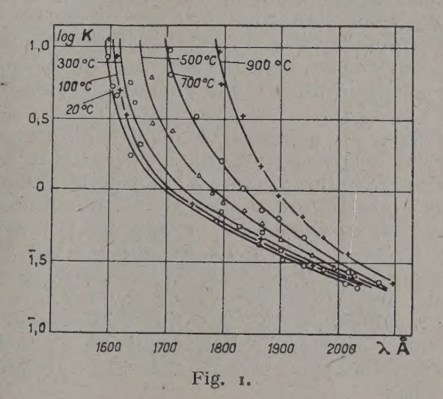


Fig. 1.

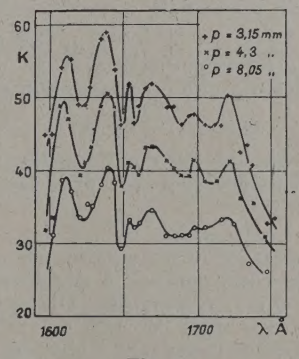


Fig. 2.

à cette occasion, l'absorption à haute température d'autres matériaux. L'absorption du corindon augmente de la même façon que celle du quartz. Celles de la fluorine du fluorure de lithium et du fluorure de baryum restent invariables dans notre région jusqu'à des températures limites de 800, 600 et 700°, où ils sont dépolis. Il n'est évidemment pas question d'utiliser ces derniers corps en présence de vapeur d'eau.

L'absorption de la vapeur d'eau, aux environs de 1 700 Å, se présente sous la forme d'une bande, apparemment continue avec plusieurs maxima. Les résultats sont à peu près en accord avec les résultats de Rathenau, mais ne concordent pas avec ceux de Wilkinson et Johnston qui trouvent trois bandes

et avec les mesures par spectrophotométrie photoélectrique de Watanabe et Murray Zelikoff [7] qui ne trouvent qu'une seule bande large. De plus nous avons constaté que la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée, ce qui n'avait pas été signalé par Wilkinson et Johnston. La figure 2 représente le coefficient d'extinction :

$$K = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I} \frac{T}{273} \frac{760}{r}.$$

I_0 et I sont les intensités incidente et transmise, T la température en degrés absolus. La longueur de la cuve était 1 cm; les pressions 3,15; 4,3 et 8,05 mmHg.

Le désaccord avec la loi de Beer-Lambert semble indiquer qu'il s'agit d'une bande non résolue. En effet, les résultats obtenus ne sauraient être dus à des réactions photochimiques car, en faisant varier dans un rapport de 1 à 5 l'intensité de l'irradiation, on ne peut déceler, dans la région qui nous concerne, aucun changement, ce qui éliminerait l'absorption par OH ou H_2O_2.

Rathenau, en présence de bandes diffuses, avait déjà parlé de prédissociation. La probabilité de non résolution qu'indique l'écart à la loi de Beer-Lambert apporte un argument de plus à cette hypothèse.

L'absorption commence du côté des grandes longueurs d'onde vers 1 880 Å environ, ce qui fournit une valeur limite de l'énergie de dissociation de 6,6 V. Rathenau considérait une valeur de 6,9 V. La valeur de 6,6 V coïncide mieux que celle de Rathenau avec le potentiel critique de Lozier qui est un potentiel de dissociation par impact d'électron, suivant le processus :

$$H_2O + e \rightarrow H_2O^- \rightarrow H^- + OH.$$

En ce qui concerne la question des produits de dissociation, deux hypothèses sont en présence. Il a été fait allusion à une prédissociation en

$$O\,(p^4,\ ^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+).$$

Pour d'autres auteurs tels que Rathenau, l'absorption continue correspondrait à une dissociation

$$H_2O \rightarrow OH + H.$$

Avec les données actuelles empruntées à Herzberg, ces deux états correspondent à des énergies respectives de 7 et 5,1 V. L'hypothèse OH + H paraît la plus probable. En effet, l'énergie de $O(^1D) + H_2$(7 V) est supérieure à l'énergie limite obtenue spectroscopiquement (6,6 V). D'autre part, selon Herzberg, les atomes H n'étant pas liés directement dans la molécule H_2O, il semble difficile de croire que la molécule H_2 puisse être séparée de l'ensemble par un simple processus d'absorption de la lumière. Enfin, les expériences de Terenin et Neujmin [8] qui ont étudié l'émission fournie en fluorescence par de la vapeur d'eau soumise à une irradiation ultraviolette et qui ont constaté l'émission de bandes OH, par irradiation dans l'intervalle compris entre les limites de transparence du quartz et du fluorure de lithium, mettent en évidence la présence de OH* dans la bande d'absorption correspondante de H_2O. Il semblerait donc vraisemblable que le palier précédent OH* + H, c'est-à-dire celui correspondant à la bande de 1 700 Å, conduise à OH non excité + H.

Lorsque la température croît, le fait nouveau est une augmentation de l'absorption. Étant donné la complexité des bandes diffuses du spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans cette région, et les difficultés d'étude de ce spectre, nous avons jugé délicat de donner des valeurs numériques précises de l'absorption. A 300° l'absorption est à peu près multipliée par un facteur 2. L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cet effet semble être la suivante : l'absorption apparente augmente parce que la structure devient plus diffuse du fait de la réduction de la durée de vie de l'état prédissocié par suite de l'augmentation de la température. D'autres mécanismes, qui pourraient être aussi en principe responsables de cet effet, semblent moins probables.

Comme à température élevée, de même qu'à température normale, les effets sont réversibles, l'absorption accrue à température élevée, ne doit pas être due à la formation de H_2O_2 par exemple.

On sait qu'en solution, les radicaux OH sont très absorbants, mais à 573° la décomposition thermique seule ne donnerait qu'une très faible teneur en OH libre. Il faudrait admettre une action catalytique de la paroi de quartz.

Pour terminer, signalons quelques recherches actuellement en cours en collaboration avec Mlle Astoin, sur l'étude quantitative de la vapeur d'eau dans la région de 200 à 1 200 Å, sur un spectrographe à réseau tangent.

Les mesures de Henning [9], Price et Hopfield ne descendent pas au-dessous de 600 Å et Rathenau, bien que sa source permette de descendre jusqu'aux environs de 300 Å, ne décrit pas non plus l'absorption au-dessous de 600 Å.

Sans pouvoir décrire la courbe d'absorption de H_2O dans toute la région 200-1200 Å, nous pouvons dire que nous trouvons dans la région 300 Å, une série de bandes diffuses superposées à une absorption continue croissante débutant vers 340 Å [10], ce qui pourrait correspondre au quatrième potentiel d'ionisation de 32 V calculé par Mulliken [11].

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Leifson S. X. — *Astr. J.*, 1926, **63**, 73.
[2] Hopfield J. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 560.
[3] Rathenau G. — *Z. Physik*, 1934, **87**, 32.
[4] Price W. C. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 146.
[5] Wilkinson et Johnston. — *J. Chem. Phy*, 1950, **18**, 190.
[6] Gilles A. et Vodard B. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 513.
[7] Watanabe et Murray Zelikoff. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 329.
[8] Terenin A. et Neujmin H. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 436.
[9] Henning. — *Ann. Physik.*, 1932, **13**, 599.
[10] Astoin N., Johannin-Gilles A. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 558.
[11] Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 506.

Le Gérant : Maurice Blondin. 145093 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1954.